

Katalytische Prozesse in der organischen Großtechnik.

Von

H. G. HUMMEL, Mannheim.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.	Seite
I. Einleitung	614
II. Technische Katalysatoren	616
Herstellung technischer Katalysatoren	622
III. Technische Methoden zur Durchführung katalytischer Verfahren	623
Spezieller Teil.	
I. Großtechnische Katalysen zur Gewinnung und Veredlung von Treibstoffen	628
1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung	628
2. Hochdruckhydrierung von Kohle, Ölen und Teeren	629
3. Hydrierung von Kohlenoxyd	630
4. Katalytische Verfahren der Aufarbeitungs- und Veredlungstechnik: natürlicher und synthetischer Kohlenwasserstoffe	632
II. Technische katalytische Verfahren in der Fettchemie	635
1. Katalytische Hydrierung von Fetten	635
2. Paraffinoxydation	637
III. Technische Katalysen in der Chemie des Acetylens	638
IV. Katalytische Verfahren zur Herstellung von Polymerisations- kunststoffen	642
1. Herstellung der monomeren Ausgangsstoffe	642
2. Polymerisation der monomeren Vinylverbindungen	643
V. Katalytische Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Chemikalien	645
1. Hydrierungsverfahren	645
2. Katalytische Dehydrierungen und Oxydationen	646
3. Anlagerung und Abspaltung von Wasser	648
4. Halogenierungsverfahren	648
5. Katalytische Einführung von Carboxygruppen	649

I. Einleitung¹.

Die geschichtliche Entwicklung der technischen organischen Chemie ist durch ein immer stärkeres Vordringen *katalytischer Arbeitsweisen* gekennzeichnet.

¹ Die zitierten Literaturstellen und Patentschriften erheben keineswegs Anspruch auf auch nur annähernde Vollständigkeit, es sind jeweils nur einige Stellen angegeben.

net¹. Wohl fanden schon frühzeitig, oft unbewußt und aus den empirischen Erfahrungen der Betriebe entstanden, katalytische Reaktionen technische Verwendung, wie beispielsweise in der Industrie der Teerfarben und ihrer Zwischenprodukte. Von einer systematischen Benutzung katalytischer Erkenntnisse bei der Herstellung organischer Produkte im großen kann aber erst in den letzten Jahrzehnten gesprochen werden.

Als Vorläufer dieser Entwicklung seien die Gewinnung des Formaldehyds durch katalytische Oxydation von Methylalkohol (MERKLIN und LÖSEKANN 1889) und die Herstellung des als Zwischenprodukt für die Indigosynthese wichtigen Phthalsäureanhydrids aus Naphthalin nach dem Quecksilber-Oleum-Verfahren (E. SAPPER-BASF 1895)² erwähnt. Seit dieser Zeit haben sich katalytische Arbeitsmethoden einen festen Platz in der organisch-chemischen Technik erobert. In der jüngsten Zeit hat sich dann der Typ der *organischen Großsynthese* herausgebildet, der in der Regel durch die Vereinigung einer Reihe katalytischer Teilprozesse zu einem Ganzen gekennzeichnet ist; die Herstellung des synthetischen Kautschuks bildet hierfür ein besonders deutliches Beispiel.

Von der wissenschaftlichen Seite her wurde die Entwicklung der technischen organischen Katalyse besonders durch die Wiederbelebung des BERZELIUSschen Katalysebegriffes durch WILHELM OSTWALD (1888) und durch präparativ-katalytische Arbeiten, wie die von PAUL SABATIER und seiner Schule über die Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen³, gefördert.

Unterstützt wurde diese Entwicklung auch durch die großen Erfolge, welche die *anorganische Industrie* bei der Herstellung von Schwerchemikalien mit Hilfe katalytischer Verfahren erzielt hatte. So ist, neben dem DEACON-Prozeß zur Überführung von Salzsäure in Chlor als erste technische Katalyse größeren Ausmaßes, vor allem die Durchbildung des Kontaktverfahrens zur Herstellung von Schwefelsäure und Oleum (CL. WINKLER 1875) durch R. KNIETSCH, BASF⁴ (seit 1890) als methodisches Vorbild für den nun folgenden Ausbau der großtechnischen Katalyse zu betrachten. Die wissenschaftliche und technische Organisation dieser Entwicklung zeichnet sich durch den Einsatz aller verfügbaren Hilfsmittel der Chemie und Physik, der Ingenieur- und Werkstofftechnik zur Lösung der gewaltigen Aufgaben aus. Die Schaffung der *Hochdrucktechnik* (seit etwa 1910), die unter Überwindung großer Schwierigkeiten das technische Rüstzeug für die Ammoniaksynthese⁵ lieferte, eröffnete neue Möglichkeiten für die organische Großtechnik, die allerdings erst in der Zeit nach dem Weltkriege zur Auswertung gelangten (Kohleverflüssigung, Methanolsynthese)⁶.

Das Eindringen katalytischer Verfahren in die bis dahin fast nur von nicht-katalytischen Methoden beherrschte organisch-chemische Technik brachte, abgesehen davon, daß erst dadurch für viele Stoffe ein technisch gangbarer und wirtschaftlich erfolgreicher Weg zu ihrer Darstellung im großen erschlossen wurde, eine Reihe bedeutsamer *Vorteile* mit sich. Neben der durch die Anwendung der Katalysatoren ermöglichten *Beschleunigung und Lenkung von Reaktionen* (siehe S. 619) ist hier vor allem zu erwähnen, daß mit dem Übergang zu katalytischen Methoden meist auch der zur *kontinuierlichen Arbeitsweise* verbunden ist. Hierzu kommt noch, daß eine Belastung der Fabrikation durch die

¹ Siehe A. MITTASCH: Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie. Berlin 1936. — Kurze Geschichte der Katalyse in Theorie und Praxis. Berlin 1939.

² Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF): DRP. 91202 (1896).

³ Die Katalyse in der organischen Chemie. Leipzig 1927.

⁴ R. KNIETSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 4069 (1901).

⁵ C. BOSCH: Chem. Fabrik 6, 127 (1933) (Nobelpreisvortrag). — Siehe auch EUCKEN-JAKOB: Der Chemie-Ingenieur Bd. 3, Teil 4, Hochdruckoperationen. Leipzig 1939.

⁶ C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 1 (1934).

bei nichtkatalytischen Prozessen benötigten großen Mengen von *Hilfsstoffen* und den aus diesen im Verlauf der Reaktion entstehenden, oft nur schwer zu verwertenden *Nebenprodukten* fortfällt, was bei den betriebswirtschaftlichen Nachteilen einer zwangsläufigen mengenmäßigen Koppelung mehrerer Produkte besondere Berücksichtigung verdient (siehe z. B. das Reduktionsverfahren von Nitrobenzol zu Anilin, bei dem als Nebenprodukt große Mengen an Eisenoxyden anfallen). Die *Isolierung der Endprodukte*, die zudem meist in großer Reinheit entstehen, ist bei der Mehrzahl der technischen Katalysen denkbar einfach, bei fest angeordneten Katalysatoren erübrigt sich vielfach eine besondere Aufarbeitung, bei suspendierten Kontakten genügt eine mechanische Abtrennung durch Dekantieren, Abfiltrieren, Abpressen oder Abschleudern.

Die katalytischen Arbeitsweisen umfassen praktisch alle in der organisch-chemischen Industrie vorkommenden *Methoden*, so lassen sich Hydrierungen und Dehydrierungen, Oxydationen, Veresterungen, Verseifungen, Hydrolysen, Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen, Kondensationen und Polymerisationen u. a. mit Hilfe von Katalysatoren durchführen¹.

II. Technische Katalysatoren.

Wie die nachstehende Tabelle der wichtigsten technischen organischen Katalysen zeigt, dienen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen als Katalysatoren, wobei diese in den verschiedensten chemischen Bindungsarten zur Anwendung gelangen, so die anorganischen Katalysatoren als Metalle, Oxyde, Sulfide, Halogenide, Säuren, Basen, Salze u. a. Die Form ihrer Anwendung ist natürlich von all jenen Umständen abhängig, die durch den physikalischen Zustand der an dem zu katalysierenden Vorgang teilnehmenden Stoffe und durch die Reaktionsbedingungen gegeben sind. Lösungen und Schmelzen der katalytisch wirksamen Substanzen finden z. B. bei Katalysen in *homogener Phase* Verwendung, bei denen Substrat und Katalysator ein einheitliches System bilden. Katalysatoren in fester Form, als stückige Massen, als feine im Substrat oder einem inerten Medium aufgeschwemmte Pulver oder auch in Form von Metalldrähten oder Metallwolle, kommen für die Reaktionen in *heterogener Phase* in Betracht, bei denen sich der katalytische Akt an festen Grenzflächen abspielt.

Mit Hilfe *biochemischer katalytischer Prozesse* werden in großtechnischem Maßstab organische Produkte aus vergärbaren Kohlehydraten hergestellt, wie Alkohol, Butanol, Glycerin, Aceton, Milchsäure, Citronensäure.

Trotz vieler Bemühungen, die *Eignung eines Stoffes*, eine bestimmte Reaktion katalytisch zu beeinflussen, aus theoretischen Erwägungen abzuleiten und so gewissermaßen vorherzusagen, ist man bis jetzt über erste Anfänge in dieser Richtung nicht hinausgekommen. Es lassen sich zwar aus den umfangreichen praktischen Erfahrungen bestimmte Typen von Katalysatoren für die verschiedenen Reaktionen herauschälen (Tabelle 1), doch muß vor einer allzu hohen Bewertung solcher Analogieschlüsse gewarnt werden. Ausschlaggebend für die Eignungsprüfung eines Katalysators bleibt auch heute noch die *experimentelle Untersuchung* der als Katalysatoren in Betracht kommenden Substanzen in sorgfältig durchgeführten Reihenversuchen, die auch die bei der Übertragung in den großtechnischen Maßstab auftretenden Einflüsse berücksichtigen.

¹ Siehe auch G. WIETZEL, A. SCHEUERMANN: Chemiker-Ztg. 58, 737 (1934). — W. FRANKENBURGER, F. DÜBB in ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 6, S. 436ff. Berlin und Wien 1930.

Tabelle 1. Wichtige technische organische Katalysen.

Reaktion	Katalysatoren z. B.	Technische Beispiele
Veresterungen	Mineralsäuren, Sulfosäuren, saure Salze	Alkohole + Säuren → Ester (<i>n</i> -Butanol + Essigsäure → <i>n</i> -Butylacetat)
Hydrolysen	Säuren, Metalloxyde Schwefelsäure, Salzsäure	Fette → Fettsäuren + Glycerin Cellulose (Stärke) → Glucose und niederepolymere Kohlehydrate
Wasseranlagerungen	Mineralsäuren Quecksilberverbindungen	Olefine → Alkohole (Propylen → Isopropylalkohol) Acetylen-KW → Carbonylverbindungen (Acetylen → Acetaldehyd) (Vinylacetylen → Methylvinylketon)
Wasserabspaltungen	Säuren, Phosphate, Aluminiumoxyd, Bauxit	Alkohole → Äther (Äthylalkohol → Diäthyläther) Alkohole → Olefine (Äthylalkohol → Äthylen) (1,3-Butylenglykol → 1,3-Butadien) Carbonsäuren → Säureanhydride (Essigsäure → Essigsäureanhydrid)
Decarboxylierungen	Tonerde, Erdalkali- oxyde und -carbonate	Carbonsäuren → Ketone (Essigsäure → Aceton) Dicarbonsäuren → Monocarbonsäuren (Phthalsäureanhydrid → Benzoesäure)
Gemeinsame Hydratation, Decarboxylierung und Dehydrierung	Eisen, Eisenoxyde	Acetylen + Wasserdampf → Aceton
Kondensationen	Alkali Alkali, sekundäre Amine Aluminiumalkoholat Alkalialkoholate Säuren, Alkalien Schwefelsäure Aluminiumchlorid Cuproverbindungen Quecksilber-, Zink- und/oder Cadmium- verbindungen	Aldehyde → Aldole (Acetaldehyd → Acetaldol) Acetaldehyd → Harze Aldehyde → Ester (Acetaldehyd → Essigester) Kohlenoxyd + Methanol → Methylformiat Phenole, Anilin, (Thio)-Harnstoff } + aldehyd → Harze Olefine + Isoparaffine → höhere Isoparaffine (<i>n</i> -Butylen + Isobutan → Isooktan) aromat. KW + Olefine — alkyl. aromat. KW (Benzol + Äthylen → Äthylbenzol) Acetylen → Vinylacetylene (2 Mol Acetylen → Monovinylacetylen) (3 Mol Acetylen → Divinylacetylen) Acetylen + H·X → Vinylverbindungen (Acetylen + HCl → Vinylchlorid) (Acetylen + Essigsäure → Vinylacetat) (Vinylacetylen + HCl → β -Chlorbutadien)

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Reaktion	Katalysatoren z. B.	Technische Beispiele
Polymerisationen	peroxydisch gebundener Sauerstoff (Wasserstoffsperoxyd, Persalze, organische Peroxyde) Natriumphosphorsäurehaltige Kontakte Aluminiumchlorid	monomere Vinylverbindungen → Polyvinylverbindungen (Vinylchlorid → Polyvinylchlorid) (Acrylsäurederivate → Polyacrylsäurederivate) (Butadien → synthet. Kautschuk) (Butadien → synthet. Kautschuk) gasförmige aliphatische Olefine → Polymerbenzin Olefine → Schmieröle
Spaltung von Kohlenstoffbindungen	aktivierte Aluminiumsilicate, Aluminiumchlorid	schwere KW-Öle → Benzine (katalytisches Kracken)
Umlagerungen (Isomerisierung)	Aluminiumchlorid	geradkettige aliphatische KW → verzweigte aliphatische KW (n-Butan → Isobutan)
Hydrierungen	Metalle der Eisengruppe (Ni, Co, Fe) Kupfer, Platin, Platimetalle Mehrstoffkatalysatoren, z. B. Cu-, Zn-Chromit Sulfide der VI. Gruppe des periodischen Systems	Acetylen-KW → Olefine (Acetylen → Äthylen) Absättigung olefinischer Bindungen (ungesättigte Fette → partiell oder ganz gesättigte Fette, Fetthärtung) Carbonylverbindungen → Alkohole (Acetaldehyd → Äthylalkohol) (Crotonaldehyd → n-Butanol) (Aldol → 1,3-Butylenglykol) Carboxylverbindungen → Alkohole (Fettsäuren → Fettalkohole) Kohlenoxyd → { Methan, flüssige und feste aliphatische KW, Methanol und höhere aliphatische Alkohole Kohle, Teere, Öle → Benzine und höher-siedende KW aromatische Nitroverbindungen → aromatische Amine (Nitrobenzol → Anilin) Kernhydrierung (Naphthalin → Tetra- und Dekahydronaphthalin) (Phenol → Cyclohexanol)
Dehydrierungen	Kupfer, Silber, Nickel	Alkohole → Carbonylverbindungen (Isopropylalkohol → Aceton) (Borneol — Isoborneol → Campher) gesättigte KW → Olefine (Butan → Butylen) (Butylen → 1,3-Butadien) (Äthylbenzol → Styrol)
Dehydrierungen in Gegenwart von Sauerstoff	Silber, Kupfer	Methanol → Formaldehyd

Tabelle i (Fortsetzung).

Reaktion	Katalysatoren z. B.	Technische Beispiele
Oxydationen	Silber Manganverbindungen u. a. Oxyde von Vanadium, Molybdän	Olefine → Olefinoxyde (Äthylen → Äthylenoxyd) Aldehyde → Carbonsäuren (Acetaldehyd → Essigsäure) aliphatische KW → Carbonsäuren (Paraffin → Fettsäuren) aromatische KW → Carboxyl- und Carbonylverbindungen (Naphthalin → Phthalsäureanhydrid) (Anthracen → Anthrachinon) (Benzol u. a. → Maleinsäureanhydrid)
Chlorierungen	Antimonpentachlorid, Eisen u. a. Schwefel Eisen-, Phosphor-, Schwefelchloride, Jod	KW → Chlor-KW (Acetylen → Acetylentetrachlorid) Carbonsäuren → chlorierte Carbonsäuren (Essigsäure → Chloressigsäure) aromatische KW → Chlor-KW (Benzol → Chlorbenzol) (Naphthalin → Chlornaphthalin)
Enthalogenierungen	Tonerde, Kieselgel, Phosphate, Bleicherden	(Chlorbenzol → Phenol)

Die Aufgabe des Katalysators ist es, nicht nur die Einstellung des Gleichgewichtes einer thermodynamisch möglichen Reaktion zu beschleunigen, sondern auch gewissermaßen individuell eine Reaktion in eine bestimmte, im Hinblick auf das technische Ziel erwünschte Richtung zu lenken, bzw. andere Reaktionsmöglichkeiten zu versperren. Bei den reichhaltigen Variationsmöglichkeiten, die gerade die Chemie der Kohlenstoffverbindungen auszeichnen, eröffnet sich so der technischen Katalyse ein ausgedehntes Feld der Anwendung. Ein in seiner technischen Bedeutung und der Vielzahl der Reaktionswege klassisches Beispiel bildet die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds, die unter Verwendung von verschiedenartigen Katalysatoren und unter Variierung der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung der Gasgemische, Verweilzeit der Gase am Kontakt) zu großtechnischen Synthesen von Stoffen von verschiedener Konstitution führte (siehe S. 630 ff.):

Tabelle 2. Katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds.

Kohlenoxyd + Wasserstoff	Normaldruck →	<ul style="list-style-type: none"> Ni Co mit aktivierenden Zusätzen Ru 	Methan gasförmige, flüssige und feste KW bevorzugte Bildung von festen KW
	Mitteldruck (etwa 20 at) →	Co mit aktivierenden Zusätzen	bevorzugte Bildung von festen KW
	Hochdruck (200 at) →	<ul style="list-style-type: none"> Fe-haltige Katalysatoren Zinkoxyd mit aktivierenden Zusätzen 	Gemische von KW und sauerstoffhaltigen Verbindungen Methanol und höhere ali- phatische Alkohole (Säuren, Aldehyde, Ketone)

Die *Eignung eines Stoffes* als Katalysator, sowohl in bezug auf seine reaktionsbeschleunigende als auch auf seine die Umsetzung steuernde Wirkung, ist vielfach außerordentlich stark abhängig von seinem *physikalischen Zustand*, hauptsächlich von seinem Verteilungszustand. Der Idealfall liegt bei der echten *homogenen* Katalyse vor, bei der in jedem Zeitpunkt des Reaktionsablaufes das katalysierende Agens gleichmäßig im Substrat verteilt ist. Wenn sich auch bei zahlreichen Katalysen im *heterogenen* System besonders Stoffe mit großer innerer Oberfläche, also solche mit poröser Struktur, besonders bewähren, so kann dies doch nicht verallgemeinert werden, da andererseits, wie bei der Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd, kompakte metallische Oberflächen, in anderen Fällen gesinterte oder im Schmelzfluß erzeugte Katalysatoren mit Vorteil Verwendung finden.

Einen für die gesamte Entwicklung der technischen Katalyse entscheidenden Fortschritt stellte die Ausbildung von solchen Katalysatoren dar, die nicht aus einem einzigen Körper bestehen, sondern zwei und mehr wirksame Stoffe enthalten. Diese *Mehrstoffkatalysatoren* fanden ihren ersten großtechnischen Einsatz bei der Ammoniaksynthese¹ (1910). Bei diesen Katalysatoren kann man 2 Gruppen unterscheiden, je nachdem der zugesetzte Stoff als *struktureller Aktivator* lediglich oder hauptsächlich der Erhaltung des günstigsten Verteilungszustandes der katalytisch wirksamen Grundsubstanz dient (z. B. Tonerde als Zusatz zum Eisen bei der Ammoniaksynthese)² oder aber die Katalyse selbst durch weitere Reaktionsbeschleunigung bzw. Richtungsgebung fördert (z. B. Nickel-Molybdän bei der Ammoniaksynthese)³, die vielfach über einfache Additionseffekte hinausgeht. Der weite Spielraum, den Art und Menge dieser Zusätze gestatten, hat zur Züchtung besonders leistungsfähiger und selektiv wirkender Katalysatoren geführt.

Die Katalysatoren unterliegen während ihrer Verwendung mannigfaltigen ihre Leistungsfähigkeit beeinträchtigenden *Beanspruchungen*. Wie schon bei ihrer Herstellung im Interesse der Erzielung einer guten Aktivität für möglichst genaue Einhaltung der einmal als günstig erkannten Arbeitsbedingungen gesorgt werden muß, so ist auch bei ihrem Gebrauch darauf zu achten, daß die katalytischen Eigenschaften nicht durch übermäßige Belastung vorzeitig zum Erliegen kommen. Durch zu hohe Temperaturen können beispielsweise die strukturellen, katalytisch wichtigen Feinheiten ihres Aufbaues durch Sinterung oder Zerstörung der mechanischen Festigkeit geschädigt werden; durch Abscheidung von Ruß, Kohle oder harzartigen Polymerisationsprodukten auf den Kontakten, wie dies bei vielen Gaskatalysen der Fall ist, wird die katalytische Wirksamkeit vermindert. Die Anwesenheit von Stoffen im Substrat, die den ganzen katalytischen Komplex oder Teile desselben durch Vergiftung lahmlegen, macht in vielen Fällen eine sorgfältige Befreiung der Ausgangsstoffe von solchen Giften, von denen vor allem schwefelhaltige Verbindungen zu nennen sind, notwendig.

Eine *Verminderung* der katalytischen Wirksamkeit eines Katalysators ist aber unter Umständen von praktischem Wert und wird auch vorsätzlich herbeigeführt, sei es durch Sinterung des Kontaktes bei höherer Temperatur oder durch *partielle chemische Vergiftung* (z. B. durch Zusatz von Schwefelverbindungen),

¹ Siehe A. MITTASCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 13 (1926); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 569 (1930). — Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie, S. 17.

² A. MITTASCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 574 (1930).

³ A. MITTASCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 574 (1930). — Siehe auch E. KEUNECKE: Ebenda S. 690.

wenn es sich darum handelt, bestimmte Wirkungszentren des Katalysators stillzulegen und dadurch bisher überlagerten, vor allem reaktionslenkenden Eigenschaften zum Durchbruch zu verhelfen¹.

Die Anfälligkeit besonders hochaktiver Katalysatoren gegen die Verminderung ihrer Leistungsfähigkeit durch die eben genannten Einflüsse macht es verständlich, daß die Technik unter Umständen *robusteren*, wenn auch weniger wirksamen Katalysatoren mit langer Lebensdauer den Vorzug gibt. *Hochaktive* Katalysatoren werden trotz ihrer Empfindlichkeit und ihrer hohen Anforderungen an die Reinheit des Substrates dort eingesetzt, wo die Einhaltung niedriger Reaktionstemperaturen zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen, z. B. der Methanbildung bei der Normaldruckhydrierung von Kohlenoxyd (siehe S. 630), unbedingt erforderlich ist.

Der wirtschaftliche Einsatz der oft teuren Katalysatoren macht eine *Wiederbelebung* oder sogar völliges Aufarbeiten der im Laufe ihrer katalytischen Betätigung in ihrer Leistungsfähigkeit geschwächten Katalysatoren notwendig. Die Methodik der *Regeneration* der Kontakte richtet sich weitgehend nach der Art der Schädigung. So lassen sich ruß-, kohle- oder harzartige Produkte, die sich auf der Katalysatoroberfläche niedergeschlagen haben, durch Oxydation im Luft- oder Sauerstoffstrom in verschieden langem zeitlichen Wechsel entfernen. Neuerdings bürgern sich, z. B. bei den gaskatalytischen Prozessen der Treibstofftechnik, relativ kurzzeitige, oft nur wenige Minuten dauernde Perioden katalytischer Leistung und Regeneration ein; dies läßt sich durch Parallelschalten von 2 Kontakträumen, von denen jeweils nur der eine katalytisch tätig ist, unter Verwendung von automatischen Umsteuerungsvorrichtungen betriebstechnisch ermöglichen.

Auch durch Behandlung im Wasserstoffstrom lassen sich in bestimmten Fällen Katalysatoren wieder gebrauchsfähig machen². Wenn die Oberfläche der Kontakte durch Stoffe verunreinigt ist, die in Lösungsmitteln löslich sind, wie z. B. die bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds auf dem Kontakt sich abscheidenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, so kann die Wiederbelebung mit Hilfe eines Extraktionsverfahrens erfolgen. Wie oft ein Kontakt eine nach den eben genannten Regenerationsmethoden durchgeführte Wiederbelebung ohne großen Leistungsabfall verträgt, hängt in der Hauptsache von seiner mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit ab.

Bei stärkerer *Kontaktschädigung* oder in Fällen, bei denen diese Regenerationsverfahren versagen, arbeitet man die Katalysatoren durch Lösen in Säure und Wiederausfällen der katalytisch wertvollen Stoffe auf.

In manchen Fällen ist eine unveränderte *Zurückgewinnung* des Katalysators nach beendeter Reaktion, wie sie strenggenommen der Katalysebegriff fordert, nicht möglich oder nicht zweckmäßig, sei es, daß der Kontakt während oder nach der Umsetzung verändert oder zerstört wird, wie z. B. bei Reaktionen vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ, oder daß er im Endprodukt verbleibt, wie z. B. bei Polymerisationen und bei der Vulkanisation des Kautschuks.

Bei technischen Katalysen, bei denen auch die *Wärmewirtschaft* des ganzen Prozesses von Bedeutung ist, wirkt sich die Verwendung von Katalysatoren, vor allem von solchen, die schon bei tiefen Reaktionstemperaturen einen technisch befriedigenden Umsatz geben, in einer nicht zu vernachlässigenden *Ersparnis* an Energie aus.

¹ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 510302 (1924), 556867 (1926). — Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H.: DRP. 659495 (1933).

² Siehe z. B. Ruhrchemie Akt.-Ges.: F. P. 812383 (1935) und Zusätze, F. P. 826820 (1936).

Herstellung technischer Katalysatoren.

Natürlich vorkommende *Mineralien* finden nur selten in der organisch-chemischen Industrie als Katalysatoren Verwendung, so Bauxite bei dererspaltung von Wasser, säurebehandelte Tone und Bleicherden bei Veresterungen und bei katalytischen Spaltungen von Kohlenwasserstoffen. Dagegen finden Stoffe aus dem Mineralreich, wie z. B. Kieselgur, Bimsstein, Asbest, Quarz u. a., eine umfassende Verwendung als indifferente *Träger* katalytisch wirksamer Substanzen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß nicht alle Vorkommen dieser Stoffe gleichmäßig gut geeignet sind, ferner daß ihrer Verwendung häufig eine Vorbehandlung zur Entfernung schädlicher Verunreinigungen vorausgehen muß.

Durch *chemische Umsetzung* werden einfache wie zusammengesetzte Katalysatoren vielfach bequem in der Weise erhalten, daß man die katalytisch wirksamen Stoffe aus ihren wasserlöslichen Verbindungen in An- oder Abwesenheit von Trägerstoffen fällt. So werden die bei vielen Mehrstoffkatalysatoren mitverwendeten oder auch für sich allein als Oxydationskontakte dienenden *schwer reduzierbaren Oxyde* der V. und VI. Gruppe des periodischen Systems aus den wasserlöslichen Salzen ihrer säurebildenden Oxydationsstufen (Molybdate, Vanadate, Wolframate u. a.) hergestellt.

Zur Erzielung von Katalysatoren, die im Betrieb optimale Ergebnisse liefern, ist es notwendig, die Herstellung bei genau einzuhaltenden Bedingungen, wie bei bestimmter Temperatur, bestimmtem Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe, Wasserstoffionenkonzentration, Reihenfolge und zeitlicher Geschwindigkeit der Fällung, Fernhalten von Kontaktgiften usw., vorzunehmen. Bei hochaktiven metallischen Katalysatoren, die man in der Regel aus der Fällung ihrer Carbonate oder Hydroxyde durch Reduktion im Wasserstoffstrom in die katalytisch wirksame Form überführt, ist es, da sie meist pyrophor sind, zweckmäßig, den Zutritt von Luft zum Kontakt vor dem Gebrauch durch Verwendung indifferenter Schutzgase auszuschließen.

Eine neue Art von Metallkatalysatoren, die auch in der Technik Eingang findet, sind die sogenannten *Legierungs- oder Skelettkatalysatoren*, wie z. B. das RANEY-Nickel¹, bei denen man das katalytisch wirksame Metall mit einem anderen (vor allem Al) legiert und durch nachfolgende Behandlung mit Lauge diesen zweiten Bestandteil herauslöst und so das Grundmetall in einen hochaktiven Zustand überführt.

Organische Verbindungen finden trotz mannigfaltiger wissenschaftlicher (siehe Arbeiten von W. LANGENBECK) und technischer Bemühungen nur in Einzel-fällen technische Verwendung als Katalysatoren, obwohl ihnen gerade durch die riesige Abwandlungsfähigkeit der organischen Verbindungen sicherlich in der weiteren Entwicklung der Katalyse noch ein großes Gebiet offen steht. Bisher finden organische, meist heterocyclische Verbindungen als Vulkanisationsbeschleuniger in der Verarbeitungstechnik des Kautschuks, organische Peroxyde als Polymerisationskatalysatoren bei der Überführung von Mono- und Divinylverbindungen in den hochmolekularen Zustand Verwendung.

Organische Stoffe, die schon in kleinen Mengen als *negative Katalysatoren* den Ablauf einer unerwünschten Reaktion hemmen, werden in der Technik dort angewendet, wo solche Prozesse unterbunden oder verlangsamt werden sollen. So benützt man zur Vermeidung der Harz- (Gum-) Bildung in Benzinen kleine Mengen von Stabilisatoren, die in der Regel aromatisch gebundene Oxy- oder

¹ Siehe u. a. BASF: DRP. 408811 (1923); M. RANEY: Amer. P. 1563587 (1924); siehe auch R. SCHRÖTER: Angew. Chem. 54, 229, 252 (1941).

Aminogruppen enthalten. Ähnliche Produkte dienen auch dazu, leicht der Selbstpolymerisation unterliegende Vinylverbindungen (Styrol, Acrylsäurederivate u. a.) in der monomeren Form haltbar zu machen oder als Alterungsschutzmittel Kautschulfertigprodukte vor ungünstigen Veränderungen ihrer Eigenschaften zu bewahren.

III. Technische Methoden zur Durchführung katalytischer Verfahren.

Ausschlaggebend für die Art und Weise der *apparativen Gestaltung* einer technischen Katalyse sind die *Beschaffenheit von Substrat und Katalysator* und die *Natur der für die Durchführung der Reaktion notwendigen Reaktionsbedingungen*.

Da bei den meisten, und zwar den wichtigsten katalytischen Verfahren mindestens *ein* Reaktionsteilnehmer in gasförmigem Zustand angewendet wird, sei im nachfolgenden hauptsächlich auf die für solche Prozesse entwickelten Arbeitsweisen näher eingegangen.

Liegen *gas- oder dampfförmige* Stoffe, und zwar lediglich solche für die Umsetzung vor¹, so bringt man das Gasgemisch in einem mit fest eingebautem Kontakt versehenen Reaktionsofen (siehe Abb. 1) zur Umsetzung und isoliert das gebildete Reaktionsprodukt durch Kondensation oder durch Herauswaschen mit einem geeigneten Medium.

Die einzelnen an der Reaktion teilnehmenden Stoffe werden nicht nur in dem für die Umsetzung benötigten Mengenverhältnis angewendet, oft erweist sich ein *Überschuß* an einer Komponente als vorteilhaft, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen oder um die Reaktionswärme exothermer Prozesse störungsfrei abzuführen. Den nicht umgesetzten *Überschuß* leitet man im Kreislauf in den Prozeß zurück (siehe Abb. 2).

Unter Umständen verwendet man nicht einen *Überschuß* an dem einen Reaktionspartner, sondern arbeitet unter *Zusatz indifferenter Gase* oder auch von *Dämpfen des Umsetzungsproduktes*, die als Träger im Kreislauf umgewälzt werden.

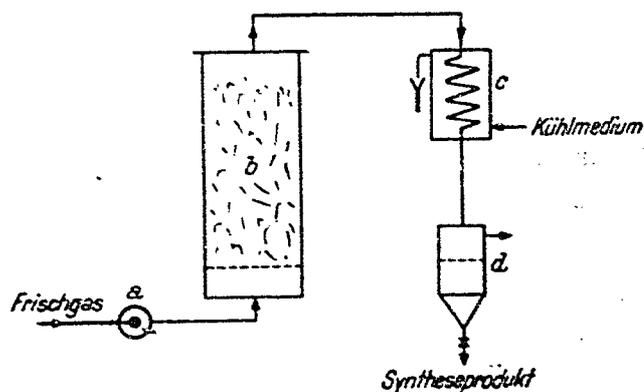


Abb. 1. Schema einer einfachen Kontaktapparatur für Gase.
a = Gaspumpe, b = Kontaktofen mit fest angeordnetem Kontakt, c = Kühler, d = Abscheider.]

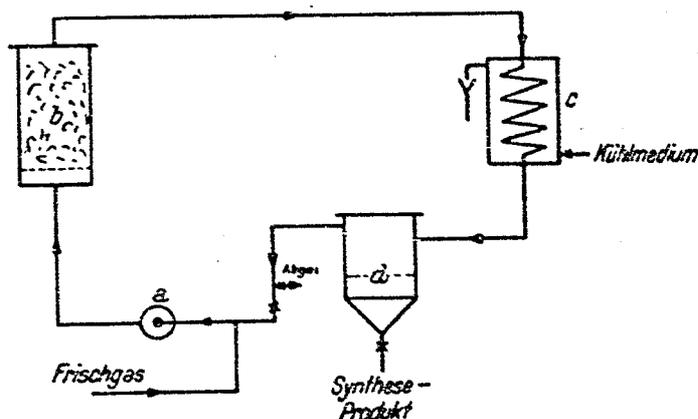


Abb. 2. Schema einer Kontaktapparatur mit Gaskreislauf.
a = Gaspumpe, b = Kontaktofen mit fest angeordnetem Kontakt, c = Kühler, d = Abscheider.

¹ Siehe auch H. DORSE: Chem. Fabrik 11, 133 (1938).

Die Erhitzung des Kontaktraumes auf die *Betriebstemperatur* erfolgt in der Regel durch Heizung mit Dampf, Gas, Elektrizität, wobei in letzterem Falle der im Kontaktraum fest angeordnete Katalysator selbst die Rolle des heizenden Widerstandes spielen kann¹.

Vielfach läßt man bei technischen Gaskatalysen die Umsetzung nicht in einem Zug bis zur Vollendung durchlaufen, man begnügt sich dann zunächst mit einem partiellen Umsatz, trennt nach dieser ersten Arbeitsstufe die gebildeten Reaktionsprodukte ab und führt die nicht umgesetzten Anteile entweder im Kreislauf zurück oder durch einen zweiten oder eventuell dritten Ofen. Dabei kann man auch nach dem Gegenstromprinzip arbeiten, indem man das Frischgas mit weniger aktivem älterem, das Restgas in nachfolgenden Stufen aber mit hochaktivem frischem Kontakt in Berührung bringt.

Typische katalytische Prozesse, bei denen lediglich *gas- oder dampfförmige Stoffe* umgesetzt werden, sind z. B.:

- Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol, höheren aliphatischen Alkoholen, gasförmigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen,
- Hydrierung von Ölen u. ä. in der Gasphase zu Benzenen,
- Oxydation von Methanol zu Formaldehyd,
- Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid,
- Dehydratisierung von Äthylalkohol zu Äthylen,
- Polymerisation niederer Olefine zu Polymerbenzin.

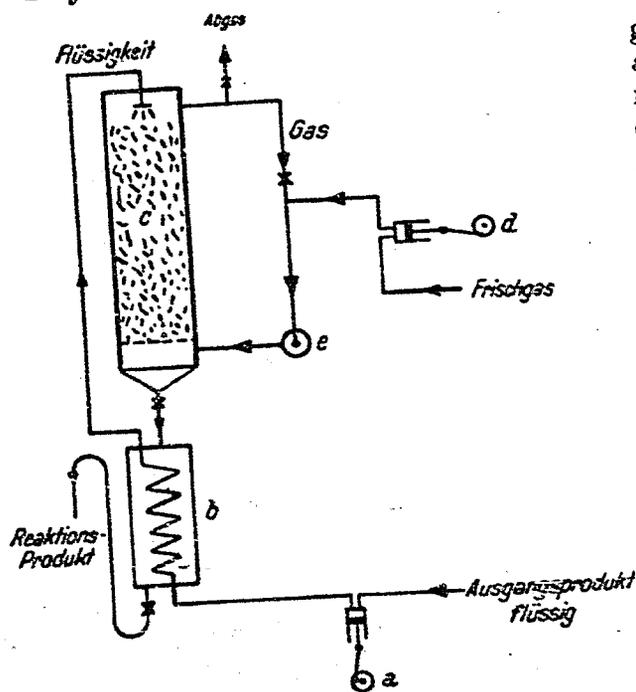


Abb. 3. Schema einer Kontaktapparatur für Katalysen zwischen Flüssigkeiten und Gasen.
 a = Flüssigkeitspumpe, b = Wärmeaustauscher, c = Kontakt-
 ofen, d = Gaspumpe, e = Gasumlaufpumpe.

In solchen Fällen, bei denen gleichzeitig *gasförmige und flüssige* Stoffe an der Reaktion teilnehmen, gelangt der Katalysator entweder als feines Pulver in der Flüssigkeit suspendiert zur Anwendung, oder man läßt die Reaktionsflüssigkeit über den im Reaktionsraum fest eingebauten Kontakt rieseln, während man das reagierende Gas im Gleich- oder Gegenstrom zuführt (Abb. 3).

Die Verwendung *suspendierter Kontakte* hat den Vorteil, daß stets frischer und leistungsfähiger Katalysator in der Reaktion vorhanden ist, während bei fest angeordneten Kontakten nach deren Ermüdung ein Stilllegen und Öffnen der Ofen notwendig ist. Man wird also bei fest im Reaktionsraum angeordneten Kontakten möglichst solche mit langer Lebensdauer benützen. In dieser Hinsicht sind jene Ver-

fahren als Kombinationslösung zu betrachten, bei denen der geformte Katalysator im Maße der Abnahme seiner Leistungsfähigkeit unter Ergänzung durch frischen oder regenerierten Kontakt durch den Kontaktraum hindurchgeschleust wird².

¹ Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 498974 (1926).

² Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2159140 (1935); E. P. 500366 (1937); DRP. 715066 (1938).

Als Katalysen zwischen *Gasen und Flüssigkeiten* seien genannt:

Härtung ungesättigter Fette durch katalytische Hydrierung,
Hydrierung von Ölen, Teeren und dergleichen in der Sumpffphase,
Anlagerung von Wasser an Acetylen,
Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure,
Oxydation von Paraffin zu Fettsäuren.

Die Anwendung *fester Stoffe* als Substrat in technischen Katalysen läßt sich dadurch ermöglichen, daß man diese in Pulverform mit geeigneten Flüssigkeiten anreibt und diese Suspension, die auch den Katalysator enthält, in die Reaktionsapparatur einführt, wie dies bei der Kohlehydrierung in der Sumpffphase (siehe S. 629) der Fall ist.

Liegen die umzusetzenden Stoffe als *Flüssigkeiten* oder in *gelöster Form* vor, so wird der Katalysator durch intensives Rühren möglichst fein in ihnen verteilt.

Technische Katalysen, bei denen die reagierenden Stoffe als *Emulsionen* angewandt werden, finden bei den großtechnischen Verfahren zur *Polymerisation* von Mono- und Divinylverbindungen zu hochmolekularen Produkten statt.

Besondere Wichtigkeit besitzen bei der Ausführung katalytischer Verfahren die Maßnahmen zur *Aufrechterhaltung der Reaktionsbedingungen*. Die Einheitlichkeit der *stofflichen Verteilung* der an der Umsetzung beteiligten Stoffe im Kontaktraum wird durch gleichmäßige Lagerung des Katalysators über den ganzen Querschnitt des Ofens oder durch mehrere voneinander getrennte Schichten von Kontakten¹ erreicht. Im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit gasförmiger und flüssiger Reaktionsteilnehmer wird dies durch Verwendung von porösen Platten oder von Füllkörpern oder durch Zerstäuben der Flüssigkeit in der Gasatmosphäre erleichtert.

Die Einhaltung der *optimalen Reaktionstemperatur*, sei es durch Abführung überschüssiger Reaktionswärms bei exothermen Prozessen oder durch Zufuhr von Wärme bei solchen mit negativer Wärmetönung, spielt für die betriebssichere Durchführung katalytischer Reaktionen eine ausschlaggebende Rolle. Würden bei den Umsetzungen mit positiver Wärmetönung — hierzu gehört die Mehrzahl der technischen Katalysen — die über die Deckung der Strahlungsverluste hinausgehenden Wärmemengen nicht durch geeignete Maßnahmen abgeführt werden, so würde mit der Überhitzung des Kontaktes dessen Wirksamkeit und Lebensdauer vermindert, darüber hinaus aber entsprechend der VANT' HOFF'schen Reaktionsisochore der Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes in der angestrebten Richtung entgegengearbeitet.

Welches Ausmaß die abzuführenden Wärmemengen bei großen Einheiten annehmen können, zeigen folgende Zahlen²:

Synthese von	Wärmebelastung je m ³ Kontaktraum in kcal/Stunde
Methanol aus CO + H ₂	2 · 10 ⁶
Mittelöl aus trockener Braunkohle	0,11 · 10 ⁶
Benzin aus Mittelöl	0,22 · 10 ⁶

Die *Abführung der überschüssigen Wärmemengen* geschieht entweder *direkt* mit den den Kontaktraum verlassenden Reaktionsprodukten oder *indirekt* durch Übertragung der Wärme auf gut leitende, gekühlte Metallflächen. Sie kann auch durch Zuführung von kalten Reaktionsteilnehmern an den besonders durch Überhitzung gefährdeten Stellen der Apparatur erfolgen.

¹ Siehe BASF: DRP 119059 (1903).

² H. BÜTEFISCH: Chem. Fabrik 8, 227 (1935).

Die direkte Abführung der Wärme mit den den Ofen verlassenden Produkten wird durch entsprechende Regelung der Durchsatzgeschwindigkeiten, durch Verdünnen mit inerten Gasen (Trägergasverfahren siehe S. 623) oder auch durch

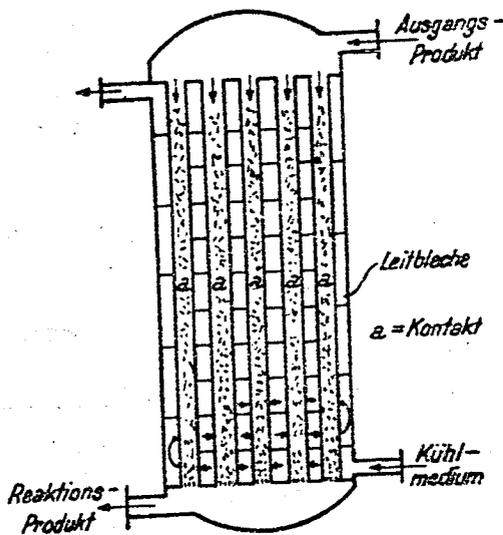


Abb. 4. Schema eines Röhrenkontaktofens.

Rückführung eines Teiles der Umsetzungsprodukte in den Prozeß erreicht. Aus energiewirtschaftlichen Gründen überträgt man diese abgeführten Wärmemengen in Wärmeaustauschern an frisch der Reaktion zugeführte kalte Ausgangsstoffe oder macht sie in Abhitzekesteln zur Dampferzeugung nutzbar.

Bei der indirekten Wärmeabführung zwingt die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Dämpfen und auch der meisten Kontaktmassen zur weitgehenden Unterteilung des Kontaktraumes durch Einziehen von Röhren, Rippen usw., die von Kühlflüssigkeiten oder -gasen durch- oder umflossen werden (siehe Abb. 4), also zu Maßnahmen, durch welche die wärmeübertragenden Metall-

flächen vergrößert werden. Auch hierbei dient die abzuleitende Wärme meist zur Vorheizung der in die Reaktion eingehenden Stoffe.

Die Regulierung der Betriebstemperatur kann auch dadurch erfolgen, daß man die überschüssige Reaktionswärme zur Verdampfung eines Teiles der Heiz-

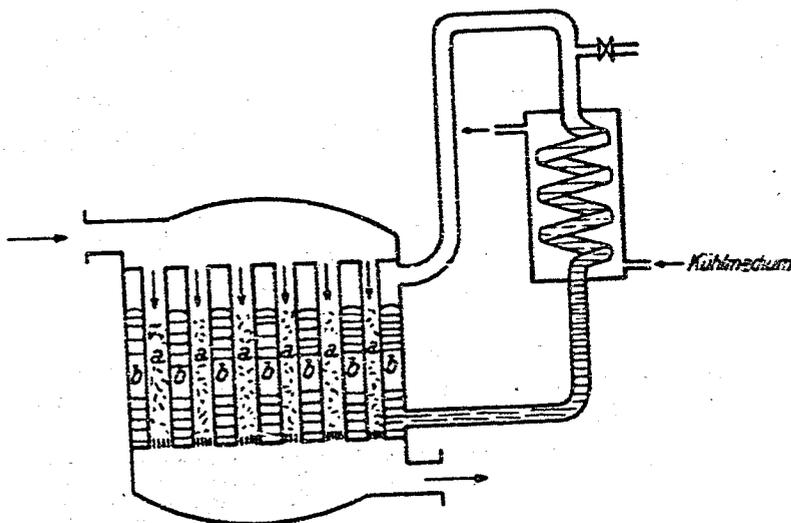


Abb. 5. Schema eines Kontaktofens mit Heizflüssigkeit.
a = Kontakt, b = Heizflüssigkeit.

flüssigkeit, z. B. Wasser, Quecksilber, Schwefel, Diphenyl, verwendet, so daß diese Wärmemengen durch die latente Verdampfungswärme gebunden werden. Durch entsprechende Einstellung des auf der Heizflüssigkeit lastenden Druckes oder durch verstärkte oder verminderte Rückkühlung der gebildeten Dämpfe kann die Ofentemperatur genau eingehalten werden (siehe Abb. 5).

Gelegentlich wird auch von der Kombination exothermer Prozesse mit solchen mit negativer Wärmetönung Gebrauch gemacht, so daß der erste Prozeß den Wärmebedarf des zweiten ganz oder teilweise decken kann und so die thermodynamisch ungünstig liegende Reaktion von der ersten mitgenommen wird (siehe S. 641).

Für die thermisch beanspruchten Teile der Kontaktapparaturen dürfen nur solche Baustoffe verwendet werden, welche die Katalyse nicht ungünstig beeinflussen. So sind beispielsweise bei der Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol zur Auskleidung der heißen Reaktionsräume Metalle, wie die der Eisengruppe,

zu vermeiden¹, da gerade diese Metalle die unerwünschte Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff katalysieren.

Von besonderer Wichtigkeit sind heute jene organischen Katalysen mit gasförmigen Reaktionsteilnehmern, die unter *erhöhtem Druck* vorgenommen werden. Vor allem werden *Hydrierungen* mit der im Ablauf der Reaktion eintretenden Volumkontraktion im Sinne des Prinzips des kleinsten Zwanges durch Anwendung erhöhter Drucke in der Einstellung des Gleichgewichtes in der gewünschten Richtung begünstigt und damit gleichzeitig der bei exothermen Reaktionen dieser Einstellung entgegenarbeitende Einfluß von Temperaturerhöhungen herabgemindert. Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung erhöhter Drucke eine *Steigerung des Durchsatzes* und unter Umständen auch eine *Lenkung der Reaktion* in eine von der Umsetzung bei Atmosphärendruck abweichende Richtung (siehe Kohlenoxydhydrierung, Tabelle 2, S. 619).

Die *Zuführung der Reaktionsteilnehmer* in die unter hohem Druck stehenden Kontakträume erfolgt mit Hilfe von Kompressoren für Gase, von Pumpen und Pressen für Flüssigkeiten. Naturgemäß waren die größten technischen Schwierigkeiten dort zu überwinden, wo feste Stoffe in die Reaktionsräume eingebracht werden müssen (siehe S. 629).

Die Anwendung hoher Drucke von 200 und mehr Atmosphären, wie sie heute bei organischen Großsynthesen vorkommen, stellt außerordentliche Anforderungen an die *Baustoffe* der Anlagen. Es mußten Stähle entwickelt werden, die bei hohen Temperaturen dem Angriff der unter Hochdruck stehenden Gase und Dämpfe, z. B. der versprödhenden und entkohlenden Wirkung von hochkomprimiertem Wasserstoff oder von zur Zunderbildung führenden Schwefelverbindungen standhalten². Für die hochbeanspruchten Bauteile der Apparatur wurden Sonderstähle geschaffen, die als veredelnde Legierungsbestandteile Cr, Ni, Si, Mo, W, Ti, V, Zr u. a. enthalten.

Bei der Entwicklung der großtechnischen katalytischen Verfahren wirkte sich die *Zusammenarbeit* von Chemiker, Physiker und Ingenieur außerordentlich wertvoll aus, treten doch nun an die Stelle der bis dahin in den organisch-chemischen Betrieben vorherrschenden einfachen, drucklosen Apparate, wie Rührgefäße, Fällbüten, Nutschen, Filterpressen u. a., komplizierte Anlagen mit Hochdruckkompressoren, stufenlos regelbaren Dosierungspumpen, Umlaufpumpen, riesigen Reaktionsöfen, Wärmeaustauschern usw.

Die Empfindlichkeit der meisten katalytischen Verfahren gegen Abweichungen von den einmal als günstig erkannten Reaktionsbedingungen macht die genaue *meßtechnische Überwachung* der Prozesse durch physikalische Instrumente, wie Thermolemente, Manometer, Strömungsmesser, automatische Mengen- und Programmregler notwendig³.

Spezieller Teil.

Im nachfolgenden soll keine Technologie katalytischer organischer Verfahren gegeben werden, sondern nur auf die wesentlichsten katalytischen Gesichtspunkte hingewiesen werden. Um die innere Bindung zwischen den einzelnen Sachgebieten nicht zu zerreißen, werden die verschiedenen Verfahren im Zusammenhang mit ihren Ausgangsstoffen bzw. ihren Verwendungszwecken besprochen.

¹ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 490248 (1923).

² Siehe H. VOLLBRECHT, E. DITTRICH: Chem. Fabrik 8, 193 (1935). — F. K. NAUMANN: Ebenda 11, 365 (1938). — H. J. SCHIFFLER, E. BAERLECKEN: Ebenda 11, 385 (1938).

³ Siehe u. a. P. GMELIN: Chem. Fabrik 11, 1, 109 (1938). — R. WITTE: Ebenda 11, 229 (1938).

I. Großtechnische Katalysen zur Gewinnung und Veredlung von Treibstoffen.

Die Entwicklung der modernen Technik der Treibstoffe ist weitgehend von *katalytischen Methoden* beherrscht, wobei die Verfahren zur Hydrierung von Kohlen, Teeren, Ölen, von Kohlenoxyd, zur katalytischen Veredlung von Kohlenwasserstoffen durch Spalten an Kontakten, durch Polymerisieren, Alkylieren, Isomerisieren und Aromatisieren im Vordergrund des technischen Interesses stehen.

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung.

Ausgangspunkt für die Verwendung katalytischer Hydriermethoden¹ in der Treibstofftechnik war der mächtige Anstoß, den die technisch glückliche Lösung der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in der Ammoniakhochdrucksynthese (BASF) gefunden hatte, standen doch nun neben leistungsfähigen und betriebssicheren Hochdruckapparaturen auch Verfahren zur Verfügung, die notwendigen riesigen Mengen Wasserstoff zu wirtschaftlich günstigen Preisen zu erzeugen.

Wie groß diese *Wasserstoffmengen* bei katalytischen Großprozessen sind, zeigen folgende Zahlen²:

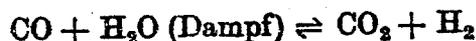
Tabelle 3.

	m ³ Wasserstoff je t Endprodukt
Hydrierung von Kohle zu Benzin	etwa 2500
Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol	etwa 1400

Zum Vergleich seien einige weitere technische Hydrierungen erwähnt:

Hydrierung von Naphthalin zu Tetrahydronaphthalin	etwa 380 ÷ 400
Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol	etwa 700
Härtung ungesättigter Fette	etwa 50 ÷ 100
Hydrierung von Stearinsäure zu Octodecylalkohol	etwa 150 ÷ 200

Bei der großtechnischen Herstellung von *Wasserstoff*³ finden katalytische Verfahren zur Konvertierung von Wassergas (C. BOSCH und W. WILD 1915)⁴ an Kontakten aus aktivierten Eisen- oder Eisenoxydmassen nach der bekannten Wassergasgleichung:



Verwendung. Von großer Bedeutung ist ferner auch die Verarbeitung gasförmiger Kohlenwasserstoffe auf Wasserstoff, bzw. Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemische⁵. Das letztere Verfahren, das vor allem dort technisch wichtig ist, wo bei großem Wasserstoffverbrauch billige Kohlenwasserstoffgase (Erdgas, Hydrier- und Raffinationsabgase) zur Verfügung stehen, setzt diese mit Wasserdampf an Katalysatoren, wie aktivierten Nickelkontakten oder solchen, die Eisen, Chrom, Kupfer u. a. enthalten, zu Wasserstoff und Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd um.

¹ Siehe BASF: DRP. 415686 (1925); I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544665, 565880 (1923).

² Siehe C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 2 (1934).

³ Siehe B. WAESER: Chem. Fabrik 12, 189 (1939). — Siehe auch P. DOLCH: Wassergas. Leipzig 1936.

⁴ BASF: DRP. 279582, 292615 u. Zus. (1913). — Siehe auch A. VAN DER WERTH: Chemiker-Ztg. 59, 276 (1935).

⁵ G. SCHILLER: Chem. Fabrik 11, 505 (1936).

2. Hochdruckhydrierung von Kohlen, Ölen und Teeren¹.

(I.G.-BERGIUS-Verfahren).

Von allen zur großtechnischen Durchführung gelangten organischen katalytischen Verfahren hat die hydrierende Veredlung von Kohle (Stein- und Braunkohle), Kohleextrakten, Teeren verschiedener Herkunft, Rohölen (Erdöle, Schieferöle), Asphalten, Destillations- und Spaltrückständen der Erdölverarbeitung die größten Schwierigkeiten gemacht, handelt es sich doch darum, hochmolekulare, meist unreine und schwefelhaltige Rohstoffe, die zudem im Falle der Kohle in fester, aschehaltiger Form vorliegen, bei hohen Drücken und Temperaturen in kontinuierlichen Anlagen hydrierend zu verarbeiten.

Diese Arbeiten, mit dem Ziele, Kohle zu „verflüssigen“, waren 1910 von F. BERGIUS erfolgreich begonnen worden und seit 1925 nach Auffindung leistungsfähiger Katalysatoren von der I.G. Farbenindustrie AG. unter Verwertung ihrer bei der Ammoniak- und Methanolsynthese gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiete der Hochdruckhydrierung zur Betriebsreife entwickelt worden.

Bei der Hydrierung, die bei Wasserstoffdrücken von 200 und mehr Atmosphären und Temperaturen von 300–500° vorgenommen wird, müssen die in hochmolekularer Form vorliegenden Rohstoffe, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und unter Umständen ascheförmige Bestandteile enthalten, unter *Anlagerung von Wasserstoff* und Entfernung aller Fremdbestandteile zu *relativ niedermolekularen*, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Produkten *abgebaut werden*. Neben diesen Reaktionen, die in keiner Weise eindeutig in Formeln wiedergegeben werden können, laufen auch rein physikalische Prozesse, wie Lösungs- und Diffusionsvorgänge des Druckwasserstoffs in den Kohlenwasserstoffen einher.

Die beiden Hauptvorgänge der Hochdruckhydrierung hochmolekularer Ausgangsstoffe — im wesentlichen endotherm verlaufende *Spaltung in kleinere Bruchstücke* und exotherme *Hydrierung* derselben — müssen in einem geeigneten, den *Charakter der Endprodukte* bestimmenden Verhältnis zueinander stehen. Es konnten auch Kontakte entwickelt werden, die die eine oder andere Reaktion in bevorzugtem Maße beschleunigen, wobei die Art ihrer Anwendung von den zu behandelnden Rohstoffen abhängt. Bei der Verarbeitung fester oder sehr hochsiedender Ausgangsmaterialien erfolgt das Verfahren in zwei Stufen: In der ersten, der *Sumpffphase*, bei der beispielsweise fein gemahlene Kohle in einem aus vorhergehenden Prozessen gewonnenen Schweröl (Anreibeöl) suspendiert wird, arbeitet man mit mehr spaltenden Katalysatoren, mit denen das Hydriergut imprägniert wird oder die in dem letzteren fein verteilt sind. Man erreicht einen etwa 95% betragenden Abbau der Kohlesubstanz. Für die darauffolgende, mit fest eingebauten Katalysatoren arbeitende *Gasphase*, in der die in der ersten Stufe erzeugten Bruchstücke (Mittelöle) neben einer weiteren Aufspaltung vor allem aufhydriert werden, wurden bemerkenswerterweise gerade in Sulfiden von Metallen der VI. Gruppe des periodischen Systems² betriebssichere Kontakte gefunden. Diese Zerlegung des ganzen Verfahrens in zwei Stufen

¹ Siehe C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 1 (1934). — C. KRAUCH, M. PIER: Angew. Chem. 44, 953 (1931). — M. PIER: Chem. Fabrik 8, 45 (1935); Chemiker-Ztg. 59, 9, 37 (1935); Öl und Kohle 1, 47 (1933); 13, 622, 916 (1937); Angew. Chem. 51, 603 (1938); Trans. Faraday Soc. 35, 967 (1939) u. a. O. — H. BÜTEFISCH: Chem. Fabrik 8, 227 (1935). — E. GALLE: Petroleum 34, Nr. 19, 1 (1938). — Zahlreiche Patente von F. BERGIUS, I.G. Farbenindustrie AG. und Intern. Hydrogenation Patents Cy Ltd.

² Siehe E. GALLE: Petroleum 31, Nr. 8, 1 (1935). — Siehe auch O. FUCHS, H. BRENDLEIN: Angew. Chem. 52, 49 (1939).

mußte deshalb getroffen werden, weil bei der Verarbeitung sehr hochsiedender oder überhaupt nicht verdampfbarer Rohstoffe die Wirksamkeit fest angeordneter Katalysatoren durch Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte auf den Oberflächen sehr bald verschlechtert wird.

3. Hydrierung von Kohlenoxyd.

Wie schon erwähnt, stellt die *Hydrierung des Kohlenoxyds* ein Musterbeispiel für die technischen Möglichkeiten der selektiven Katalyse dar (siehe Tabelle 2).

Arbeiten von P. SABATIER und J. B. SENDEBENS¹ hatten gezeigt, daß die drucklose Umsetzung von Kohlenoxyd und auch von Kohlendioxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkontakten zur Bildung von Methan führt. Im Jahre 1913 wurde dann von A. MITTASCH und CHR. SCHNEIDER (BASF)² die für die ganze weitere Entwicklung dieses in der Folgezeit so wichtig gewordenen Gebietes der technischen Katalyse grundlegende Feststellung gemacht, daß bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds unter *Druck* an verschiedenen Kontaktmassen nicht Methan entsteht, sondern flüssige Produkte, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren usw. Im Jahre 1923 gelang dann die großtechnische Synthese des Methylalkohols³ (A. MITTASCH, M. PIEB u. a.).

Synthese des Methanols. Die *Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methylalkohol*⁴ findet bei Druck von etwa 200 Atmosphären und Temperaturen von 200–400° an Mehrstoffkontakten statt, die aus mit schwer reduzierbaren Metalloxyden aktivierten Zinkoxydmassen oder aus Kupfer bestehen⁵. Wesentlich für die technische Durchführung der Methanolsynthese ist, daß das verwendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch keinen Schwefel (Kohlenoxysulfid) und keine flüchtigen Metallcarbonyle enthält, da letztere bei der Reaktionstemperatur durch thermische Spaltung zur Abscheidung von Metallen führen, die die unerwünschte Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gleichzeitiger Verrußung der Kontakte beschleunigen.

Das am Kontakt entstandene Methanol wird vor Erreichung hoher Konzentrationen durch Kondensation aus dem Gas entfernt und die nicht umgesetzten Gase in den Prozeß zurückgeleitet. Der anfallende Methylalkohol ist nach der Destillation praktisch rein und wasserfrei und hat den Methylalkohol der Holzverkohlung weitgehend vom Markte verdrängt.

Unter Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen, wie erhöhter Verweilzeiten des Gasgemisches am Kontakt, Verwendung von kohlenoxydreicherem Synthesegasen und von modifizierten Zinkoxydkontakten, werden auch *höhermolekulare aliphatische Alkohole*⁶, wie Isobutanol, gebildet, die als Veresterungskomponenten für Lösungsmittel und als Zwischenprodukte technisch wertvoll sind.

Synthese von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd (FISCHER-Synthese). Nach vorausgehenden Druckhydrierungsversuchen, die

¹ Siehe P. SABATIER: Die Katalyse in der organischen Chemie. Leipzig 1927.

² BASF: DRP. 293787 (1913) und Zusätze.

³ Zur Geschichte der Methanolsynthese siehe Chemiker-Ztg. 49, 463, 564 (1925); Angew. Chem. 40, 166 (1927).

⁴ Siehe A. MITTASCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 18 (1926). — E. BIRK, R. NITSCHMANN: Metallbörse 19, 1350ff. (1929). — C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 1 (1934). — H. BÜTEFISCH: Ebenda 8, 227 (1935).

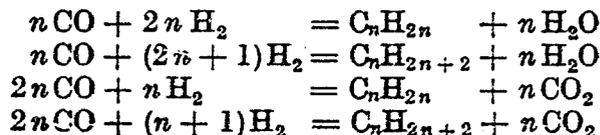
⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 415686, 565380 (1923) u. a.

⁶ E. BERL, R. BEMMANN: Angew. Chem. 44, 34 (1931). — G. D. GRAVES: Ind. Engng. Chem. 23, 1381 (1931). — Siehe auch I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 441433 (1923) u. a.

zu Gemischen von sauerstoffhaltigen Hydrierungsprodukten (Synthol) führten, aus denen durch thermische Behandlung sich Kohlenwasserstoffe (Synthin) herstellen ließen¹, fanden FR. FISCHER und H. TROPSCH (K.W.I. für Kohleforschung, Mülheim-Ruhr), daß die Hydrierung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff an bestimmten Kontakten auch bei gewöhnlichem oder bei wenig erhöhtem Druck bei etwa 200° vorgenommen werden kann und daß sich dabei nur noch Kohlenwasserstoffe und keine sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte bilden (1925)².

Für die Übertragung dieser Erkenntnis in die Technik war die Schaffung von *hochaktiven Katalysatoren* notwendig, die die *drucklose* Hydrierung des Kohlenoxyds schon bei so niederen Temperaturen genügend beschleunigen, daß noch keine nennenswerte Methanbildung eintritt. Solche Kontakte wurden in den Metallen der Eisenreihe, vor allem in kobalthaltigen Katalysatoren, gefunden, die mit Zusätzen von Metalloxyden (Alkalien, Magnesium-, Zink-, Aluminium-, Chrom-, Thoroxyd u. a.) aktiviert und auf Trägerstoffe wie Kieselgur aufgebracht sind.

Die in der Hydrierung des Kohlenoxyds besonders wichtige *Reaktionslenkung* kommt auch darin zum Ausdruck, daß je nach dem Kontakt entsprechend den Gleichungen³:



der Sauerstoff des Kohlenoxyds entweder als Wasser (vorwiegend bei Ni- und Co-Kontakten) oder als Kohlendioxyd (vorwiegend bei Fe-Kontakten) in den Abgasen erscheint.

FISCHER und TROPSCH⁴ nehmen an, daß aus dem Kohlenstoff des Kohlenoxyds zunächst mit dem Grundmetall des Katalysators (Co, Ni, Fe) kohlenstoffreiche Carbide entstehen, die dann durch den Wasserstoff des Synthesegases intermediär unter Rückbildung des metallischen Zustandes reaktionsfähige Methylengruppen bilden. Diese CH₂-Gruppen sollen sich dann im weiteren Reaktionsverlauf zu verschiedenen langen Polymethylenketten zusammenschließen, die entweder durch Hydrierung gesättigte Kohlenwasserstoffe geben oder sich in Olefine umlagern. Dabei ist es für das Ergebnis der Hydrierung von grundsätzlicher Bedeutung, daß die Geschwindigkeit der Polymerisation der Methylengruppen größer ist als die Geschwindigkeit der Hydrierung, da sonst die bei einfachen Nickelkontakten und bei hohen Reaktionstemperaturen begünstigte Methanbildung in den Vordergrund tritt.

Bei der sehr großen Giftempfindlichkeit der hochaktiven Kontakte müssen die Synthesegase weitgehend (bis auf etwa 0,2 g S/100 cbm) von anorganisch und organisch gebundenem Schwefel befreit werden; allerdings bringt dieser Aufwand den Vorteil, daß die erzeugten Produkte schwefelfrei sind.

¹ Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923); 5, 201, 217 (1924); 8, 165 (1927).

² FR. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtch. chem. Ges. 59, 830, 832, 923 (1926); Brennstoff-Chem. 7, 97 (1926); 9, 21 (1928); 11, 489 (1930); 12, 225 (1931); 13, 61, 428, 461 (1932); 14, 3 (1933); 16, 1 (1935); 17, 24 (1936). — Siehe auch F. MARTIN: Chem. Fabrik 12, 233 (1939). — F. ROSENDAHL: Naturwiss. 24, 254 (1936). — E. BERL, K. JÜNGLING: Angew. Chem. 48, 435 (1930). — S. R. CRAXFORD: Trans. Faraday Soc. 35, 946 (1939). — FR. FISCHER, H. TROPSCH: DRP. 484337 u. Zus. 531004 (1925). — Ruhrchemie: F. P. 849305 (1937) u. a.

³ FR. FISCHER und Mitarbeiter: Brennstoff-Chem. 13, 428 (1932).

⁴ Ber. dtch. chem. Ges. 59, 832 (1926); Brennstoff-Chem. 13, 428 (1932). — Siehe auch S. R. CRAXFORD: Trans. Faraday Soc. 35, 946 (1939).

Da, wie schon erwähnt, die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach FR. FISCHER wegen der Gefahr der Methanbildung an einen ziemlich engen *optimalen Temperaturbereich* gebunden ist, muß besondere Sorgfalt auf die Abführung der etwa ein Fünftel der Verbrennungswärme des Synthesegases betragenden Reaktionswärme durch Kühlung des Kontakts verwandt werden. Da innerhalb dieses Bereiches auch die jeweils günstigsten *Bildungstemperaturen* der einzelnen Kohlenwasserstoffe verschieden hoch liegen, kann durch Einhaltung bestimmter Temperaturen auch das *Mengenverhältnis* der Kohlenwasserstoffe in gewissen Grenzen verändert werden; so wird die Bildung sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch besonders niedere Temperaturen begünstigt¹.

Die Bildung von festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die in untergeordnetem Maße stets eintritt, wird durch Verwendung von rutheniumhaltigen Kontakten oder auch durch Anwendung von mäßig hohen Drucken von etwa 5–20 at (Mitteldruckverfahren)² gesteigert werden, so daß sich hier die technische Möglichkeit einer Paraffinsynthese auf der Grundlage der Kohlenoxydhydrierung ergibt.

Die chemische Natur der gebildeten Kohlenwasserstoffe läßt sich auch durch die Zusammensetzung des Synthesegases variieren; Gase mit höherem Kohlenoxydgehalt führen so zu Reaktionsprodukten, in denen gesteigerte Mengen von Olefinen enthalten sind³.

4. Katalytische Verfahren der Aufarbeitungs- und Veredelungstechnik natürlicher und synthetischer Kohlenwasserstoffe.

Während bis vor nicht allzu langer Zeit die Aufarbeitung des natürlichen Erdöls sich im wesentlichen einer bis ins Feinste entwickelten Destillationstechnik und der Methoden des thermischen Spaltens (Kracken) bediente, dringen seit einigen Jahren immer mehr katalytische Arbeitsverfahren, wie Hochdruckhydrierung von Ölen, katalytisches Spalten, Polymerisieren, Dehydrieren, Alkylieren, Isomerisieren, Aromatisieren u. a., in dieses Gebiet ein⁴ (siehe Tabelle 4). Mitbestimmend für diese Entwicklung war die Tatsache, daß bei den bisher geübten Verfahren der Erdölverarbeitung das Mengenverhältnis der anfallenden Produkte nicht im Einklang mit den Bedürfnissen des Marktes stand.

Die erdölverarbeitende Industrie bedient sich des ursprünglich für die Überführung von Kohle und Teeren in Treibstoffe (siehe S. 629) entwickelten *Hochdruckhydrierverfahrens*, um aus hochsiedenden Petroleumfraktionen siedegerechte Motorbenzine zu gewinnen. Diese Methode des hydrierenden Spaltens an festangeordneten Kontakten erwies sich in der Ausbeute den übrigen Krackverfahren überlegen. Darüber hinaus finden katalytische Hydrierverfahren auch Verwendung zur Verbesserung des Temperatur-Viskositäts-Verhaltens von Schmierölen, zur Raffination von Rohbenzinen und -benzolen.

Zum *katalytischen Spalten* hochsiedender Öle, wie Gasöle, oder auch von Destillationsrückständen zu niedrig siedenden, für Otto-Motoren geeigneten

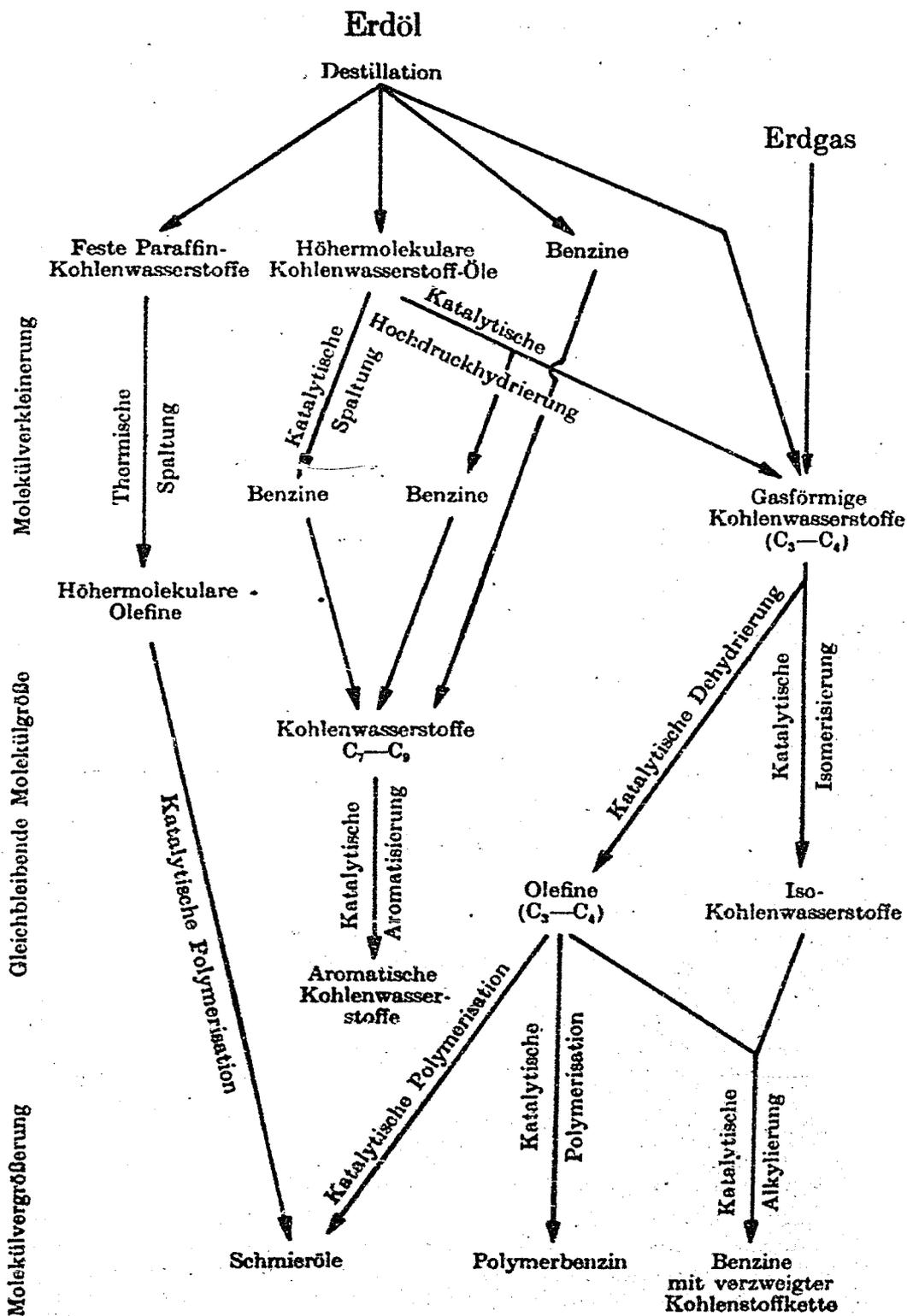
¹ Ruhrchemie: Siehe F. P. 824216 (1936).

² FR. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1330 (1927); Brennstoff-Chem. 12, 365 (1931); 20, 41, 221, 247 (1939). — H. FICHLER: Brennstoff-Chem. 19, 226 (1938). — Studien- und Verwertungsges. m. b. H.: F. P. 824893 (1936) u. a.

³ Siehe W. W. MIDDLETON: E. F. 509325 (1938).

⁴ C. KRAUCH: Petroleum 25, 699 (1929). — A. L. FOSTER: Nat. Petrol. News 81, R 123 (1939). — E. URLAUF: Petroleum 85, 425 (1939); Kraftstoffe 17, 74 (1941). — B. KWAL: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 36, 228 (1939). — Siehe auch Kohlenwasserstofftagung April 1939, Trans. Faraday Soc. 35, 806ff. (1939). — H. FIELD: Oil Gas J. 38, Nr. 27, 110 (1939).

Tabelle 4
Katalytische Verfahren der Verarbeitung und Veredlung von Erdöl.



Leichttreibstoffen, z. B. nach dem Houdry-Verfahren¹, dienen Katalysatoren auf der Basis von säureaktivierten Aluminiumsilikaten oder auch von Oxyden verschiedener Metalle. Durch Verwendung dieser Katalysatoren gelingt es, die Spaltung bei wesentlich tieferen Temperaturen (400–600°) als bei rein thermischen Krackverfahren durchzuführen, wodurch Verluste durch Koksbildung und erhöhte Gasbildung fortfallen. Dabei treten, wie bei allen stärkeren thermischen Beanspruchungen von Kohlenwasserstoffen, auch Veränderungen in der Konstitution der Kohlenwasserstoffe ein (Isomerisierung, Aromatisierung), die wegen der Bildung von verzweigten und ringförmigen Kohlenwasserstoffen mit günstigem motorischen Verhalten erwünscht sind.

Wie auch bei anderen katalytischen Verfahren der Erdölverarbeitung, geht auch beim katalytischen Spalten die Tendenz dahin, durch Verwendung möglichst engbegrenzter Fraktionen als Ausgangsstoffe möglichst stets bei den diesen eigenen optimalen Bedingungen zu arbeiten².

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, vor allem die in den Abgasen der Erdölverarbeitung (Spalt-, Krack-, Stabilisierungsanlagen) oder auch in Erdgasen enthaltenen niederen Methanhomologen können durch *katalytische Dehydrierung* unter Abspaltung von Wasserstoff in die entsprechenden Olefine übergeführt werden³, die wertvolle Ausgangsstoffe für weitere Umsetzungen darstellen. Als Katalysatoren sind hierzu Substanzen wie Kupfer, aktivierte Kohle oder Tonerde, Chromoxyd und Gemische dieser Stoffe geeignet. Diese Verfahren können aber auch zur Erhöhung des Olefingehaltes und damit zur Verbesserung der Oktanzahlen von Treibstoffen dienen⁴.

Die tieferegreifende *Aromatisierung* gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit 6–9 C-Atomen, bei der Dehydrierungs- und Ringschlußreaktionen gemeinsam stattfinden, geht an oxydischen Kontakten der Metalle der V. und VI. Gruppe des periodischen Systems (V, Mo, Cr) vor sich; so lassen sich Hexan und Hexen bei kurzen Verweilzeiten mit guten Ausbeuten zu Benzol cyclisieren⁵.

Durch *Polymerisation* der in den Abgasen der Erdölraffinerien vorhandenen oder durch katalytische Dehydrierung erhältlichen gasförmigen Olefine an sauer reagierenden Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Phosphaten, bei Temperaturen von 120–260° erhält man flüssige, im Siedebereich des Benzins übergehende Kohlenwasserstoffe (Polymerbenzin)⁶, die sich durch gutes Verhalten im Motor auszeichnen.

Zu wesentlich höhermolekularen Polymerisationsprodukten von *schmierölartigem Charakter* gelangt man, wenn man Olefine mit Hilfe von Katalysatoren vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ, wie Aluminiumchlorid, kondensiert⁷. Durch die

¹ Siehe E. HOUDRY und Mitarbeiter: Nat. Petrol. News 30, R 570 (1938). — Siehe auch Ref. in Brennstoff-Chem. 20, 93 (1939). — G. EGLOFF und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 61, 3571 (1939).

² Siehe G. EGLOFF und Mitarbeiter: The Cracking Art in 1937. Universal Oil Prod. Cy, Booklet 225, Chicago 1937.

³ Siehe J. BURGIN u. a.: Nat. Petrol. News 30, R 432 (1938). — A. V. GROSSE u. a.: Oil Gas J. 38, Nr. 28, 53 (1939).

⁴ Siehe Universal Oil Prod. Cy: E. P. 498247 (1937).

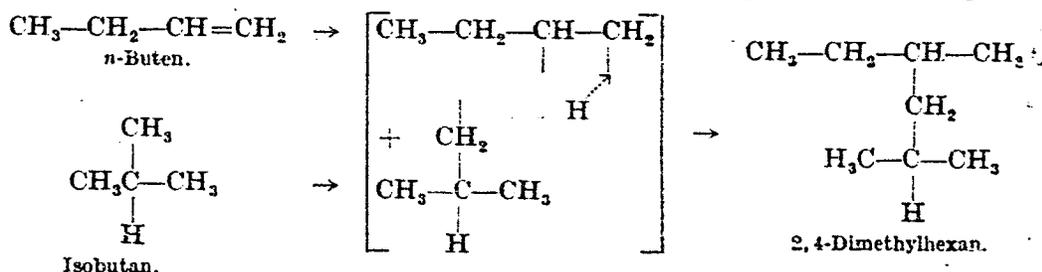
⁵ B. MOLDAVSKIJ, H. KAMUSCHER: Chem. Zbl. 1936 II, 2339. — H. KOCH: Brennstoff-Chem. 20, 1 (1939). — H. S. TAYLOR, J. TURKEVICH: Trans. Faraday Soc. 35, 931 (1939).

⁶ V. N. IPATIEFF u. a.: Ind. Engng. Chem. 27, 1067, 1077 (1935); 28, 684, 860 (1936); siehe auch Brennstoff-Chem. 16, 312 (1935). — R. HEINZE: Chem. Fabrik 9, 109 (1936). — A. WACHTER: Ind. Engng. Chem. 30, 822 (1938). — Siehe auch F. JOSTES, J. CRONJÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2335 (1938).

⁷ M. FIER: Chemiker-Ztg. 59, 937 (1935). — A. HAGEMANN: Erdöl und Teer 7, 464, 478 (1931). — M. OTTO: Brennstoff-Chem. 8, 321 (1927).

Möglichkeit, verschiedenartige Olefine dieser Reaktion zu unterwerfen, lassen sich Schmieröle mit den einzelnen Verwendungszwecken angepaßten Eigenschaften, wie Flammpunkt, Temperatur-Viskositäts-Verhalten, herstellen.

Unter dem Einfluß hochprozentiger Schwefelsäure oder auch von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff gelingt es, die in der aromatischen Reihe schon lange bekannte Reaktion der *katalytischen Alkylierung* in die aliphatische Chemie zu übertragen¹. Man kondensiert isoparaffinische Kohlenwasserstoffe (Isobutan), welche aus den entsprechenden unverzweigt gebauten Kohlenwasserstoffen durch *katalytische Isomerisation*², z. B. mit Aluminiumchlorid, hergestellt werden können, mit Olefinen bei niederen Temperaturen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette. Diese Alkylierungsreaktion läßt sich etwa durch folgendes Gleichungsschema wiedergeben³:



II. Technische katalytische Verfahren in der Fettchemie.

In der technischen Fettchemie haben sich drei im großen durchgeführte katalytische Verfahrensgebiete herausgebildet: Die mit dem Namen von W. NORMANN aufs engste verknüpfte katalytische Hydrierung ungesättigter pflanzlicher und tierischer Fette (*Fetthärtung*), die neuerdings für die Herstellung von modernen Textilhilfsmitteln (Fettalkoholsulfonate) große Bedeutung gewinnende Hydrierung der Carboxylgruppe der Fettsäuren zur *Alkoholgruppe* und endlich die katalytische Oxydation hochmolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Fettsäuren (*Paraffinoxidation*).

1. Katalytische Hydrierung von Fetten.

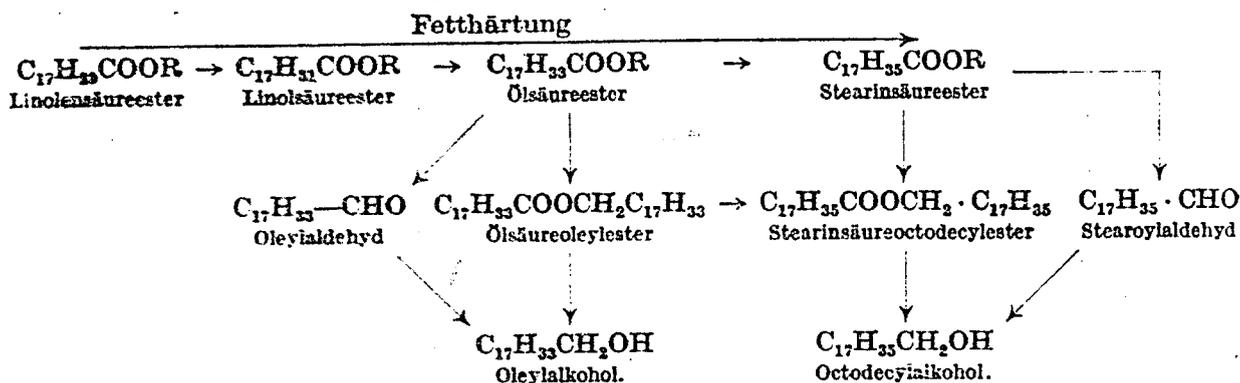
Die *katalytische Hydrierung von Fetten* bzw. Fettsäuren oder deren Estern mit einwertigen Alkoholen, wie sie nach den beiden ersten Verfahren technisch ausgeübt wird, ist ein weiteres charakteristisches Beispiel für die Möglichkeiten, die durch die Lenkung einer katalytisch zu beeinflussenden Reaktion erzielt werden können (siehe Tabelle 5). Je nach den Arbeitsbedingungen und dem angewendeten Katalysator lassen sich einerseits ungesättigte Fette ganz oder teilweise unter Beibehaltung ihrer Glyceridstruktur nur an den Doppelbindungen mit Wasserstoff absättigen (*Fetthärtung*), andererseits kann aber die Hydrierung von Fettsäuren und deren Estern vor allem durch Anwendung hoher Wasserstoffdrucke auch so geleitet werden, daß die Carboxylgruppe zur primären Alkoholgruppe reduziert wird. Wohl tritt bei dieser Reaktion im allgemeinen bei der Verwendung ungesättigter Fettsäureester als Ausgangsmaterial gleichzeitig eine Hydrierung ihrer Doppelbindungen ein, aber es wurden Verfahren ent-

¹ Siehe F. BIRCH, A. E. DUNSTAN u. a.: *Ind. Engng. Chem.* **31**, 884, 1079 (1939); siehe auch *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1013 (1939). — V. N. IPATIEFF u. a.: *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1616 (1935); **58**, 913 (1936); **59**, 720 (1937). — E. W. GARD, A. L. BLOUNT, K. CORPI: *Oil Gas J.* **38**, Nr. 31, 42, Nr. 32, 46 (1939).

² Siehe z. B. *Universal Oil Prod. Cy*: F. P. 823595 (1937).

³ E. W. GARD, A. L. BLOUNT, K. CORPI: *Oil Gas J.* **38**, Nr. 31, 42 (1939).

wickelt, bei denen die Hydrierung der Carboxylgruppe unter Erhaltung der Doppelbindungen vorgenommen werden kann.

Tabelle 5. Hydrierung der C_{18} -Fettsäuren bzw. ihrer Ester.

Man kann die Hydrierung auch so leiten, daß nicht der Fettalkohol als Endprodukt entsteht, sondern der entsprechende Aldehyd.

Die Fetthärtung mit dem Ziele¹, flüssige pflanzliche und tierische Fette in eine für den menschlichen Genuß geeignetere Form zu bringen, bedient sich fast ausschließlich der Nickelkatalysatoren, die meist durch Reduktion von auf Kieselgur niedergeschlagenem Nickelcarbonat mit Wasserstoff in Drehtrommeln oder Tellerröstöfen oder durch thermische Zersetzung von Nickelformiat hergestellt und in fein verteiltem Zustand in dem zu hydrierenden Öl (etwa 0,5–1% Kontaktmetall, bezogen auf das Öl) angewendet werden. Die Öle werden in einer der Hydrierung vorausgehenden Reinigung von Wasser, freier Säure und Schleimstoffen, die die Wirkung des Katalysators beeinträchtigen würden, befreit. Bei sehr reinen Ölen können die Nickelkatalysatoren bis 200mal wiederverwendet werden.

An Stelle von suspendierten Kontakten arbeiten andere Verfahren mit fest angeordneten Kontakten, z. B. auf stückigen Trägern niedergeschlagenem Nickel² oder mit Nickeldrahtnetzen oder Nickelwolle, die durch anodische Oxydation mit nachfolgender Reduktion im Wasserstoffstrom aktiviert werden (Verfahren von BOLTON-LUSH)³.

Die Härtungstemperaturen schwanken je nach dem Verfahren zwischen 170° und 250°. Man führt die Fetthärtung, die bei mehrfach ungesättigte Fettsäurereste enthaltenden Ölen entsprechend der in der Reihe Linolen- → Linol- → Öl- → Stearinsäure abnehmenden Hydriergeschwindigkeit stufenweise vor sich geht, nicht bis zur völligen Absättigung (Jodzahl 0) durch, sondern nur so weit, daß die gehärteten Produkte eine für die Margarineindustrie geeignete schmalzartige Konsistenz besitzen.

Arbeitet man nicht wie bei der Fetthärtung unter Anwendung von Wasserstoffdrucken von wenigen Atmosphären, sondern mit solchen von etwa 200 Atmosphären und Temperaturen von 200–350°, so läßt sich die Carboxylgruppe von

¹ W. NORMANN: Chemiker-Ztg. 59, 253 (1935); Fette u. Seifen 44, 330 (1937); 45, 664 (1938). — H. SCHÖNFELD: Hydrierung der Fette. Berlin 1932. — Siehe auch K. SCHNEIDER: Fettchem. Umschau 41, 204 (1934). — L. USBELOHDE, TH. SVANOE: J. angew. Chem. 82 I, 257, 269, 276 (1919). — Leprince & Sivecke (W. NORMANN): DRP. 141029 (1902). — A. PFÄNDER: Fette u. Seifen 44, 439 (1937). — A. BÖMER: Seifensieder-Ztg. 89, 977, 1004 (1912). — K. H. BAUER, W. HERZOG: Fette u. Seifen 45, 203 (1939). ² Siehe z. B. E. ERDMANN: DRP. 211669 (1907). ³ W. NORMANN: Fettchem. Umschau 33, 161 (1926). — L. M. MANDELSTAM: Fette u. Seifen 45, 251 (1938).

Fettsäureestern fast quantitativ unter Bildung von *Fettalkoholen* zur primären Alkoholgruppe hydrieren¹. Die hierzu verwendeten Katalysatoren bestehen meist aus Nickel, Kobalt, Kupfer, ferner sind auch Mehrstoffkatalysatoren, wie Cu-, Zn-, Cd-haltige Chromitkontakte, in Verwendung. Unterbricht man die Hydrierung, wenn die Verseifungszahl auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken ist, so erhält man Ester aus der angewandten Fettsäure und dem gebildeten Fettalkohol. Die Hydrierung kann aber vor allem durch Anwendung hoher Temperaturen (etwa 400°) und niedrigerer Wasserstoffdrucke (etwa 100 at) auch über die Alkoholstufe hinaus bis zum Paraffinkohlenwasserstoff gehen.

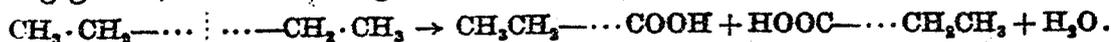
Die Hochdruckhydrierung von Fettsäuren bzw. ihrer Ester wurde auch auf Dicarbonsäuren (z. B. Adipinsäureester → 1,6-Hexamethylenglykol), auf natürliche Harzsäuren (z. B. Kolophonium → Harzalkohole) und auch auf stickstoffhaltige Derivate von Fett- und Harzsäuren (Säureamide, Nitrile) übertragen. In letzterem Falle erhält man die entsprechenden Amine², zu deren Herstellung man aber auch von den Säuren, bzw. deren Estern, ausgehen kann, indem man die Hydrierung derselben in Gegenwart von Ammoniak oder reaktionsfähigen Aminen vornimmt.

Durch besonders entwickelte Katalysatoren, die z. B. Kupfer-, Cadmium-, Mangan-, Chromoxyd u. a. enthalten, kann die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren, ihrer Ester und von ungesättigten Aldehyden und Ketonen auch so erfolgen, daß nicht die Doppelbindungen, sondern die Carboxyl- bzw. Carbonylgruppen hydriert werden; man kommt so zu den ungesättigten Fettalkoholen³.

2. Paraffinoxydation.

Unter dem Einfluß katalytisch wirkender Stoffe, z. B. Manganverbindungen, können höhermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine natürlicher und synthetischer Herkunft (siehe S. 632) mit Hilfe von Luftsauerstoff zu Fettsäuren oxydiert werden⁴.

Die oxydativen Veränderungen des Paraffinmoleküls erfolgen nicht an den endständigen Methylgruppen, vielmehr werden die weniger oxydationsbeständigen mittleren Methylengruppen vom Sauerstoff unter Spaltung des Moleküls angegriffen, etwa nach folgendem Schema:



Da nun diese Aufspaltung sich innerhalb eines ziemlich weiten Bereiches von mittelständigen Methylengruppen vollzieht, werden bei der Paraffinoxydation keine einheitlichen, gleich großen Fettsäuremoleküle erhalten, sondern Säuregemische mit verschieden langer Kohlenstoffkette⁵. Daneben erfolgt noch eine

¹ W. SCHRAUTH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1314 (1931); 65, 93 (1932); Angew. Chem. 46, 459 (1933); Chemiker-Ztg. 55, 3, 17 (1931). — O. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2051 (1931). — W. NORMANN: Angew. Chem. 44, 714 (1931). — H. ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 53, 1095 (1931); 54, 1145 (1932); 55, 1293 (1933).

² Siehe auch H. ADKINS, B. WOJCIK: J. Amer. chem. Soc. 56, 247, 2419 (1934).

³ Siehe I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 398982 (1932); Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H.: E. P. 479642 (1936).

⁴ Siehe E. Schaal: DRP. 32705 (1884). — R. STRAUSS: Fettchem. Umschau 41, 45 (1934). — G. WIETZEL: Angew. Chem. 51, 531 (1938); Fette u. Seifen 46, 21 (1939). — A. IMHAUSEN: Kolloid-Z. 85, 234 (1938). — W. SCHRAUTH: Chemiker-Ztg. 63, 274, 303 (1939). — F. WITTEK: Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. Leipzig 1940. — Siehe auch E. ZERNER: Chemiker-Ztg. 54, 257, 279 (1930).

⁵ Siehe E. JANTZEN und Mitarbeiter: Fette u. Seifen 45, 388 (1938).

Reihe mehr oder minder untergeordneter, technisch meist unerwünschter Nebenreaktionen, wie die Bildung von Oxyssäuren, Ketosäuren, Lactonen u. a., deren Entstehung sich durch vorzeitiges Abbrechen der Oxydation weitgehend vermeiden läßt; trotzdem ist aber eine reinigende Aufarbeitung der Oxydationsprodukte notwendig.

Die exotherm verlaufende Paraffinoxydation bedarf zu ihrer Durchführung der Mithilfe von Katalysatoren (z. B. Manganverbindungen), die bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (bis etwa 160°) die Reaktion so leiten, daß sie in technisch tragbaren Zeiten unter bevorzugter Bildung der gewünschten Produkte verläuft.

III. Technische Katalysen in der Chemie des Acetylen.

Acetylen, das aus Calciumcarbid durch Zersetzen mit Wasser und neuerdings auch durch Spaltung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen im elektrischen Lichtbogen (I.G. Farbenindustrie AG.) leicht zugänglich ist, wird unter Ausnutzung seiner großen Reaktionsfähigkeit in riesigen Mengen mit Hilfe katalytischer Verfahren verarbeitet (siehe Tabelle 6). So beruht die moderne Chemie der Polymerisationskunststoffe zum großen Teil auf der Grundlage von Acetylen¹ (siehe S. 642).

Durch *partielle Hydrierung* an Edelmetall-, Nickel- oder anderen Hydrierungskatalysatoren geht Acetylen in *Äthylen* über²; ein Zusatz von Wasserdampf zu den reagierenden Gasen wirkt sich hinsichtlich der Haltbarkeit der Kontakte und der Ausbeute an Äthylen günstig aus³.

Die technisch wichtigste Katalyse des Acetylen ist seine Umwandlung in *Acetaldehyd*⁴. Diese Anlagerung von Wasser an die dreifache Kohlenstoffbindung geht bei erhöhten Temperaturen in wässriger Phase in Gegenwart von verdünnten Säuren und katalytisch wirksamen Quecksilberverbindungen vor sich, die als Lösungen der Salze (Quecksilbersulfat), als Aufschwemmung von Quecksilberoxyd in der Säure angewendet oder durch Oxydation von metallischem Quecksilber in der Reaktionsflüssigkeit selbst erzeugt werden. Infolge von Nebenreaktionen wird der Katalysator aber in seiner Wirksamkeit durch Abscheidung von schwer aufzuarbeitendem Quecksilberschlamm geschädigt. Zur Herabsetzung dieser die Wirtschaftlichkeit des ganzen Verfahrens gefährdenden Quecksilberverluste sind verschiedene Methoden entwickelt worden⁵, um diesen Metallschlamm auf regulinisches Quecksilber zu verarbeiten, das dann durch Behandlung mit Säuren oder durch anodische Oxydation wieder in Quecksilbersalz bzw. Quecksilberoxyd verwandelt wird. Andere Vorschläge laufen darauf hinaus, die störende Abscheidung des Quecksilberschlammes von vornherein durch Zusätze von Oxydationsmitteln, wie Ferrisalzen, Manganisalzen u. a. zur Kontaktlösung zu hemmen⁶.

Die Hydratisierung des Acetylen zu Acetaldehyd wird auch mit Hilfe heißer, konzentrierter Chlorzinklösungen⁷ oder durch reine Gaskatalyse bei 200–400° an

¹ Siehe O. NICODEMUS: *Angew. Chem.* 49, 787 (1936); siehe dort „Acetylenbaum“.

² Siehe C. PAAL, CHR. HOHENEGGER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 48, 275 (1915). — P. ACKERMANN: *Brennstoff-Chem.* 18, 357 (1937).

³ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 552008 (1929).

⁴ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 250356 (1910) u. a. — Siehe auch *Angew. Chem.* 81 I, 220 (1918); 82 I, 31 (1919). — H. THOMMEN: *Chemiker-Ztg.* 58, 797 (1934); siehe auch ebenda 61, 196 (1937).

⁵ Siehe u. a. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 307518 (1913). — Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 317703 (1918).

⁶ Höchster Farbwerke: DRP. 292818 und Zusätze (1914).

⁷ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 620402 (1928) und Zusätze.

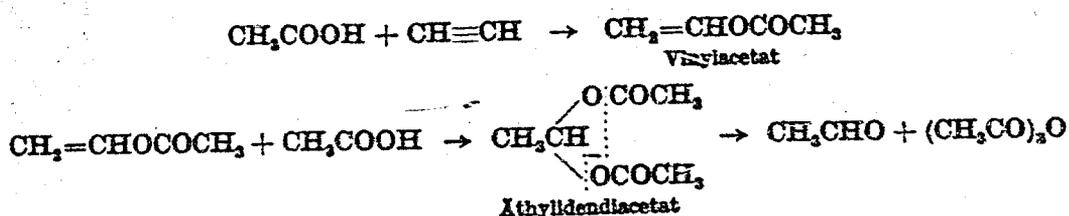
Kontakten wie Tonerde, Zinkoxyd, Boraten, Phosphaten, komplexen Wolframsäuren u. a. erreicht¹.

Der Acetaldehyd kann an aktiven, bei niederen Temperaturen reduzierten Nickel- oder Kupferkatalysatoren in der Gasphase bei Temperaturen oberhalb 100° zu *Äthylalkohol* hydriert werden² (Carbidsprit). Man arbeitet zweckmäßig mit großem Wasserstoffüberschuß und führt den nicht für die Hydrierung des Acetaldehyds verbrauchten Wasserstoff im Kreislauf in die Reaktion zurück. Damit gelangt aber auch durch minimale Zersetzung des Acetaldehyds entstandenes Kohlenoxyd, das den Kontakt schädigt, in die zu verarbeitenden Gase. Durch Zusatz von wenig Sauerstoff zu den reagierenden Gasen gelingt es, diesen Überstand zu vermeiden³. Gleichzeitig wird dadurch die sonst beobachtete Bildung von Äthyläther zurückgedrängt.

Unter dem Einfluß von Mangan-, Ferro-, Kobalt- oder Nickelsalzen wird der Acetaldehyd in flüssiger Phase bei niederen Temperaturen durch Sauerstoff bzw. Luft zu *Essigsäure* oxydiert⁴. Diese Metallsalzzusätze haben neben der Beschleunigung der Oxydation vor allem die Aufgabe, die Anhäufung der intermediär sich bildenden explosiblen *Acetpersäure* zu vermeiden.

Die Oxydation zu *Essigsäure* kann auch mit der Anlagerung von Wasser an Acetylen zu einem Arbeitsgang verbunden werden, indem man Acetylen und Sauerstoff (Luft) unter Zusatz der theoretisch notwendigen Wassermenge in Essigsäure einleitet, die Quecksilberverbindungen und starke Säuren als Katalysatoren enthält⁵.

Da ein wesentlicher Teil der aus Acetylen gewonnenen Essigsäure nicht als solche, sondern als *Essigsäureanhydrid* verwendet wird, haben jene Verfahren technisches Interesse, die es gestatten, Acetylen direkt in Essigsäureanhydrid überzuführen. Durch Kondensation von 2 Mol Essigsäure mit 1 Mol Acetylen in Gegenwart von Quecksilberverbindungen starker Säuren erhält man über Vinylacetat als Zwischenstufe Äthylidendiacetat, das durch sauer reagierende Stoffe in Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid gespalten wird⁶:



Durch Zusatz von oxydierend wirkenden Stoffen wird eine den glatten Verlauf der Reaktion hindernde Verharzung des bei der Reaktion entstehenden Acetaldehyds vermieden⁷.

Nach anderen Verfahren wird das Äthylidendiacetat zunächst isoliert und dann in Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid gespalten⁸.

¹ A. WOHL: Chemiker-Ztg. 46, 864 (1922) und zahlreiche Patente von I. G. Farbenindustrie AG., Consortium f. elektrochem. Industrie, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt u. a.

² J. SULZER: Chemiker-Ztg. 60, 801 (1936). — Siehe auch E. F. ARMSTRONG, P. T. HILDRICH: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 97, 259 (1920).

³ Elektrizitätswerk Lonza: DRP. 327241 (1918).

⁴ Chemiker-Ztg. 61, 196 (1937). — Siehe auch z. B. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 261589 (1911).

⁵ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 305997 (1914).

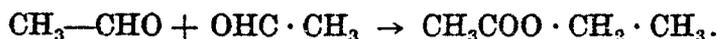
⁶ Shawinigan Laboratories Ltd.: Amer. P. 1425500 (1918).

⁷ Siehe Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt: DRP. 556775 (1927).

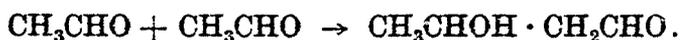
⁸ The Shawinigan Water and Power Co.: DRP. 408416 (1922) u. a.

Die leichte *Kondensierbarkeit des Acetaldehyds* unter dem Einfluß katalytisch wirkender Stoffe findet bei verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Estern, Aldehyden und Harzen technische Anwendung.

Mit Hilfe von Aluminiumalkoholat, das eventuell aktivierende Zusätze von anderen Aluminiumverbindungen enthält, vereinigen sich 2 Acetaldehydmoleküle zu dem als Lösungsmittel wichtigen *Essigsäureäthylester*¹.



Erfolgt die Kondensation des Acetaldehyds in Gegenwart von schwachen Alkalien, wie Soda, so treten ebenfalls 2 Moleküle des Aldehyds zusammen, es entsteht aber nicht Essigester, sondern *Acetaldol*²:



Dieses wichtige Zwischenprodukt geht einerseits sehr leicht durch Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd* über, aus dem durch Hydrierung *n*-Butyraldehyd und *n*-Butylalkohol hergestellt werden können, andererseits erhält man aus dem Aldol durch Hydrierung der Aldehydgruppe mit hochaktiven Nickel- oder Kupferkontakten bei relativ niederen Temperaturen *1,3-Butylenglykol*³.

Mit Natronlauge tritt eine viel weitergehendere Kondensation des Acetaldehyds ein, die zu hochmolekularen, als Schellackersatz geeigneten Harzen führt⁴.

Crotonaldehyd läßt sich mittels der Salze sekundärer Amine für sich allein oder auch zusammen mit Acetaldehyd in einer Aufeinanderfolge von Aldolisierungsreaktionen und Wasserabspaltungen zu höhermolekularen geradkettig gebauten *Polyenaldehyden* kondensieren⁵, die durch katalytische Hydrierung die entsprechenden *höheren-aliphatischen gesättigten Alkohole* ergeben.

Acetylen gibt mit einem großen Überschuß an Wasserdampf, bei etwa 500° über Kontakte wie Eisenoxyde oder Kohle mit aktivierenden Zusätzen von Mangan- oder Zinkoxyd u. a. geleitet, in guten Ausbeuten *Aceton*⁶. Diese exotherme Reaktion kann mit anderen Aceton liefernden, aber mit negativer Wärmetönung vor sich gehenden Umsetzungen, z. B. unter Verwendung von Essigsäure, Alkohol, Essigester als Ausgangsstoffen, gekoppelt werden⁷.

Zur Herstellung unbrennbarer Lösungs- und Reinigungsmittel wie Trichloräthylen wird Acetylen in Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe, von denen Eisenpulver, Kiesabbrände, Antimonpentachlorid als Chlorüberträger genannt seien, in großem Umfange zu *Acetylentetrachlorid* chloriert⁸. Zur Vermeidung von Explosionen müssen besondere Vorsichtsmaßnahmen, wie getrenntes Einleiten der reagierenden Gase in die Kontaktlösung (Antimonpentachlorid in Acetylentetrachlorid) oder Herstellung des Gasgemisches aus Acetylen und Chlor in mit fein verteilten Stoffen (Sand, Kieselgur) gefüllten Räumen, getroffen werden.

¹ W. TISCHTSCHENKO: Chem. Zbl. 1906 II, 1309, 1552. — Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 277111 (1912). — Höchster Farbwerke: DRP. 308043 (1914).

² Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 531295 (1927).

³ Siehe O. DALMER: DRP. 394116 (1922). — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 489287 (1927) u. a.

⁴ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 379832 (1920) u. a.

⁵ R. KUHN, M. HOFFER: Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2164 (1930). — F. G. FISCHER, A. MARSCHALL: Ebenda 64, 2827 (1931). — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 675658 (1933), E. P. 506850, 507204 (1937).

⁶ Holzverkohlungsindustrie A.G.: DRP. 503571 (1924). — Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt: DRP. 565944 (1926), 577705 (1929), 567118 (1930) u. a.

⁷ Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt: DRP. 566833 (1929). — Holzverkohlungsindustrie A.G.: E. P. 344449 (1929).

⁸ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 154657 (1903). — Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 204883 (1906).

IV. Katalytische Verfahren zur Herstellung von Polymerisations-Kunststoffen.

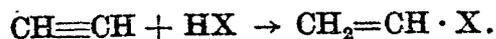
Die Industrie der modernen Polymerisationskunststoffe verwendet zahlreiche katalytische Arbeitsweisen, um zunächst einmal die monomeren Ausgangsstoffe herzustellen und diese dann in die hochmolekularen Produkte mit den erwünschten mechanischen und chemischen Eigenschaften umzuwandeln.

1. Herstellung der monomeren Ausgangsstoffe.

Für die Herstellung der *monomeren*, die polymerisierbare Gruppe $\text{CH}_2=\text{CH}$ —tragenden Ausgangsstoffe durch Anlagerung von Acetylen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen (siehe Tabelle 6) sind vor allem Quecksilber- und Kupferverbindungen als Katalysatoren geeignet.

So vereinigen sich 2 Mol Acetylen in Gegenwart von Cuprokomplexverbindungen, z. B. Cuprochlorid + Ammoniumchlorid zu *Monovinylacetylen* ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$)¹, das als Acetylenkohlenwasserstoff 1 Mol Wasser unter Bildung von Methylvinylketon ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$) anlagern kann². Bei beidseitiger Vinylierung des Acetylens mit Hilfe von Cuprochlorid-Ammoniumchlorid-Kupferpulver entsteht *Divinylacetylen* ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$), dessen flüssige Polymere als synthetische trocknende Öle von Interesse sind³.

Unter dem beschleunigenden Einfluß von Quecksilberverbindungen läßt sich Acetylen an Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu *Vinylverbindungen*⁴ anlagern nach der allgemeinen Gleichung:



Bei der Herstellung von *Vinylacetat* ist es zweckmäßig, die katalytisch wirkenden Quecksilbersalze in der Reaktionsflüssigkeit selbst zu erzeugen, z. B. durch Eintragen von Quecksilberoxyd in Oleum. Um die Anlagerung eines zweiten Moleküls Essigsäure an das gebildete Vinylacetat, die zu dem Äthylidendiacetat (siehe S. 640) führt, zu vermeiden, wird das Vinylacetat unmittelbar nach seiner Entstehung durch Anwendung großer Strömungsgeschwindigkeiten aus der Reaktion entfernt.

Bei den höheren Homologen der Essigsäure versagen die Quecksilberkatalysatoren, an ihre Stelle treten Zink- und Cadmiumverbindungen⁵.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen zu *Vinylchlorid* sind Quecksilber-, Kupfer- und Wismutverbindungen geeignet.

Analog verläuft unter dem Einfluß von Cuproverbindungen die Addition von Chlorwasserstoff an Monovinylacetylen, die zum 2-Chlor-1,3-butadien ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$) (Chloropren) führt⁶.



Außer an Säuren und dreifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe kann Acetylen auch an Alkohole und reaktionsfähige Amine unter Bildung von Vinyläthern

¹ Siehe E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1811959 (1931). — I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 451442 (1935). — Siehe auch J. A. NIEUWLAND und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 53, 4197 (1931).

² E. I. du Pont de Nemours & Co.: DRP. 594083 (1931) u. a.

³ Siehe E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1812544, 1812849 (1929).

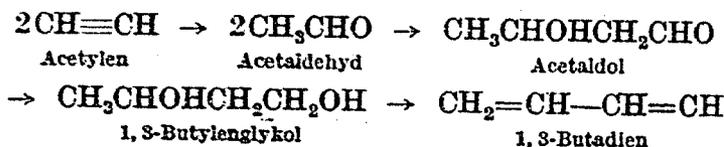
⁴ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron u. a.: DRP. 271381, 278249 (1912).

⁵ Siehe I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 395478 (1932).

⁶ W. H. CAROTHERS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 53, 4203 (1931); 54, 4066 (1932). — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1950431 (1930), 1950434 (1931) u. a.

und N-Vinylverbindungen addiert werden; hier finden zur Reaktionsbeschleunigung basisch reagierende Stoffe¹ Verwendung.

Das als monomere Baustein für den großtechnisch erzeugten synthetischen Kautschuk² (Buna)³ dienende 1,3-Butadien, dessen Weg vom Acetylen durch eine fortlaufende Reihe katalytisch beeinflusster Reaktionen:



gekennzeichnet ist, wird aus dem 1,3-Butylenglykol (siehe S. 641) durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser mit Hilfe von sauer reagierenden Katalysatoren (mit Phosphorsäure getränkte Aktivkohle, saure Salze u. a.) bei Temperaturen von 250–400° erhalten⁴.

Durch katalytische Dehydrierung an Tonerde-Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren können die bei der Erdölverarbeitung in großen Mengen anfallenden C₄-Kohlenwasserstoffe in Butadien übergeführt werden⁵.

Dehydrierungs-, Kondensations- und Dehydratisierungsvorgänge finden in undurchsichtigem Nebeneinander bei dem von S. V. LEBEDEV entwickelten Verfahren zur Gewinnung von Butadien aus Äthylalkohol statt⁶, allerdings fallen bei diesem unter Verwendung von Tonerde-Zinkoxyd-Kontakten vorgenommenen Verfahren, das in der Sowjetunion technisch ausgeübt wird, beträchtliche Mengen schwer verwertbarer Nebenprodukte an.

Bei der Herstellung von Styrol (C₈H₅CH=CH₂) benützt man Aluminiumchlorid⁷ zur Kondensation von Äthylen mit Benzol zu Äthylbenzol, aus dem dann durch Dehydrierung an Gemischen schwer reduzierbarer Metalloxyde das Styrol gewonnen wird⁸.

2. Polymerisation der monomeren Vinylverbindungen.

Die monomeren Vinylverbindungen gehen schon vielfach spontan in den hochmolekularen Zustand über, jedoch verlaufen diese Reaktionen entweder mit zu geringer oder mit explosionsartiger Geschwindigkeit oder geben Produkte, die für die Weiterverarbeitung nicht geeignet sind. Die Aufgabe der Polymerisationskatalysatoren und der mitverwendeten, den Ablauf der Polymerisation regelnden Stoffe ist es, den Bildungsvorgang der hochmolekularen Körper so zu leiten, daß er rasch und betriebssicher zu möglichst gleichmäßig anfallenden Produkten führt⁹. In der Regel geht der Katalysator nicht unverändert aus der Polymerisation hervor.

Die Polymerisation wird mit der Bildung angeregter Moleküle aus einem Teil der Monomeren eingeleitet, an diese *aktiven Keime* lagern sich in der Hauptreak-

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 584840 (1930).

² Siehe E. KONRAD: Gummi-Ztg. 50, Jubiläumsheft 13 (1936); Jb. dtsh. Luftfahrtforsch. 1938 I, 574. — A. KOCH: Z. VDI 80, 953 (1936). — H. LAMEL: Österr. Chemiker-Ztg. 46, 127 (1937). — K. ZIEGLER: Chemiker-Ztg. 62, 925 (1938).

³ Der I. G. Farbenindustrie AG. geschütztes Warenzeichen.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 578994 (1927) u. a.

⁵ Siehe G. EGLOFF: Nat. Petrol. News 31, R 307 (1939). — Siehe auch W. ESCH: Gummi-Ztg. 53, 956 (1939). — Universal Oil Products Cy.: Ital. P. 386477 (1939).

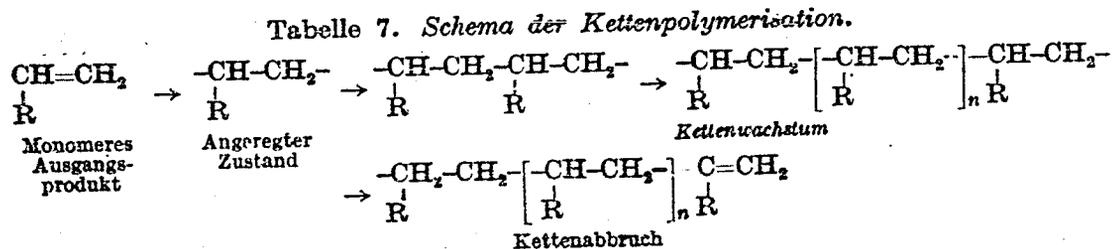
⁶ S. V. LEBEDEV: F. P. 665917 (1928).

⁷ Siehe G. KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin 1939.

⁸ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 550055 (1929).

⁹ Siehe R. HOUWINK: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Leipzig 1939. — W. RÖHRS, H. STAUDINGER, R. VIEWEG: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. München und Berlin 1939.

tion, dem *Kettenwachstum*, eine große Anzahl nicht angeregter monomerer Moleküle unter Absättigung der Doppelbindungen an, wobei große Fadenmoleküle entstehen. Dieser Wachstumsvorgang wird durch die *Kettenabbruchreaktion* beendet:



Die Polymerisationskatalysatoren greifen im wesentlichen in der ersten Phase des Polymerisationsvorganges, der Bildung des angeregten Zustandes ein, wobei man die Wirkung der vielfach verwendeten Peroxydkatalysatoren (Wasserstoff-superoxyd, Persäuren und ihre Salze, Peroxyde organischer Säuren, wie Acetyl-, Benzoylperoxyd, Peroxyde höherer Fettsäuren, oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen) durch Ausbildung von Reaktionskeimen radikalartiger Natur aus den Monomeren erklärt. Ein anderer Chemismus dieser Phase ist von K. ZIEGLER und Mitarbeitern¹ bei der Verwendung von Alkalimetallen zur Polymerisation von Diolefinen näher untersucht worden; hier lagert sich das Alkalimetall an das Monomere unter Bildung von reaktionsfähigen Metallalkylverbindungen an.

Polymerisationsfördernde Substanzen liegen auch in solchen Stoffen vor, die starke Nebenvalenzkräfte betätigen können, wie Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Borfluorid, ferner in Körpern mit stark adsorbierenden Eigenschaften (Bleicherden, Aktivkohlen, Kieselgele).

Die Menge des angewandten Katalysators ist von Einfluß auf den Polymerisationsgrad der erzeugten Produkte: je weniger Katalysator verwendet wird, um so weniger aktive Keime bilden sich, so daß die übrigen nicht angeregten monomeren Moleküle sich nur an diese unter Entstehung sehr langer Ketten anlagern können.

Zur Herstellung der als Kunststoffe geeigneten Polymerisate geht man meist nicht von einem einzigen Monomeren aus, sondern verwendet Gemische verschiedener polymerisierbarer Verbindungen². Es entstehen dabei nicht mechanische Gemenge der einzelnen polymerisierten Komponenten, sondern *Mischpolymerisate*, die die monomeren Bausteine in mehr oder minder regelmäßiger Anordnung durch Hauptvalenzbindungen miteinander verknüpft enthalten.

Verfahrensmäßig haben sich im Laufe der technischen Entwicklung verschiedene Arbeitsweisen herausgebildet, die sich durch Art und Weise der Anwendung der Monomeren unterscheiden:

Bei der in größerem Maßstabe nur schwierig durchführbaren *Blockpolymerisation* wird der Katalysator, z. B. Benzoylperoxyd, in dem unverdünnten Monomeren gelöst angewendet.

Die *Polymerisation in Lösungsmitteln* geht wie die Blockpolymerisation in homogener Phase in Gegenwart von Katalysatoren vor sich, wobei dem verwendeten Lösungsmittel ein spezifischer Einfluß auf den Polymerisationsgrad der erhaltenen Produkte zugeschrieben wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels, das vom Polymerisat meist äußerst zäh festgehalten wird, mit Hilfe von Wasserdampf und Vakuum bleibt das Reaktionsprodukt in hochmoleku-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 254 (1928); Liebigs Ann. Chem. 478, 57 (1929); 511, 13, 64 (1934); Angew. Chem. 49, 455, 499 (1936).

² Siehe H. HOFFMANN: Kunststoffe 28, 289 (1938).

larer Form zurück. Einen Fortschritt in der Lösungsmittelpolymerisation bedeutet die Anwendung solcher Lösungsmittel, in denen wohl das monomere Ausgangsmaterial, nicht aber das Polymerisat löslich ist, so daß sich letzteres schon während der Polymerisation aus der Lösung abscheidet¹.

Die technisch wichtigste und leistungsfähigste Methode ist die sehr rasch verlaufende *Polymerisation in Emulsion*, bei der vor allem die Entfernung der oft beträchtlichen Reaktionswärme ohne Schwierigkeiten vonstatten geht. Das Monomere wird mit Dispergiermitteln, wie sie die moderne Chemie der Textilhilfsmittel in zahlreichen Formen entwickelt hat, in hoher Konzentration in Wasser möglichst fein verteilt und nun bei bestimmten p_H -Verhältnissen und genau einzuhaltenden Temperaturen in Gegenwart von als Schutzkolloiden wirkenden Stoffen (Leim, Milcheiweiß, Carrageenmoos u. a.) und auf den Reaktionsverlauf regelnd wirkenden Substanzen (z. B. halogenierte organische Verbindungen, Acetale, Mercaptane u. a.) durch die im Medium löslichen peroxydischen Katalysatoren (Natriumperborat, Kaliumpersulfat u. a.) polymerisiert. Bei der Emulsionspolymerisation fällt das Polymerisat als künstlicher Latex an, aus dem es durch Zusatz von Säuren oder Salzen oder auch durch Ausfrieren abgeschieden werden kann.

Eine Weiterentwicklung der Emulsionspolymerisation verzichtete auf die Anwendung von Emulgatoren und zerteilt die monomeren Ausgangsmaterialien durch rein mechanische Maßnahmen unter Zusatz von pulverförmigen anorganischen Stoffen, wie Talkum, Bariumsulfat u. a., die das Zusammenballen der kleinen Tröpfchen verhindern, möglichst fein in der wäßrigen Phase (*Perlpolymerisation*)².

Bei der Polymerisation treten heute die Bestrebungen in den Vordergrund, den ganzen Vorgang *kontinuierlich* zu gestalten. So führt man beispielsweise das Monomere zusammen mit dem Katalysator und den sonstigen Zusätzen an Reglern durch ein mit Heiz- oder Kühlvorrichtungen versehenes langes Rohr, an dessen Ende man das Polymerisat im Maße seiner Bildung stetig abnimmt³.

V. Katalytische Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Chemikalien.

Als Zwischenprodukte sind hier jene Stoffe zu verstehen — soweit sie nicht aus Gründen des inneren Zusammenhanges an anderer Stelle beschrieben wurden —, die zur Weiterverarbeitung auf Fertigprodukte der chemischen Industrie, wie Farbstoffe, Textilhilfsmittel, Pharmazeutika, Lösungs-, Weichmachungs- und Plastifizierungsmittel für Lacke und Kunststoffe u. a. dienen.

Wenn es sich bei der Herstellung dieser Produkte auch nicht um die gewaltigen Mengen anderer großtechnischer Prozesse handelt, so zeichnet sich dieses Gebiet, in welchem den katalytischen Arbeitsweisen vielfach altbewährte, bis ins kleinste durchgearbeitete nichtkatalytische Methoden gegenüberstanden, durch einen außerordentlichen Reichtum an Verfahren und Reaktionsbedingungen aus.

1. Hydrierungsverfahren.

Auch hier nehmen Nickel, Kobalt und Kupfer eine überragende Stellung als Katalysatormetalle ein, zu denen in neuerer Zeit die modernen Mehrstoffkatalysatoren, wie die Chromite von Kupfer, Zink, Cadmium u. a., und die bei der

¹ Siehe Röhm & Haas G.m.b.H.: E. P. 404504 (1932).

² Siehe Röhm & Haas G.m.b.H.: E. P. 455742 (1934/35).

³ Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 634278 (1930).

Hochdruckhydrierung von Kohle und Ölen bewährten robusten Sulfidkontakte kommen.

Technische Beispiele aus der aliphatischen Reihe sind die Hydrierung von Aceton zu Isopropylalkohol¹, die Hydrierung von Hexosen und Polysacchariden zu Hexiten², die bei intensiveren Arbeitsbedingungen unter Kettenspaltung zu Glycerin und Propylenglykol³ führt.

Von aromatischen Stoffen werden Nitrobenzol⁴, Naphthalin⁵ und Phenole⁶ in großen Mengen katalytisch hydriert. In den Fällen, in denen wie bei der Hydrierung des Nitrobenzols keine Hydrierung des Kernes stattfinden soll, finden vorzugsweise Kupferkatalysatoren oder durch entsprechende Zusätze in ihrer Wirkung abgeschwächte Nickelkatalysatoren Verwendung⁷. Durch Abstufung der Reaktionsbedingungen gelingt es, beim Naphthalin zunächst nur einen Kern zu Tetrahydronaphthalin mit Hilfe von Nickelkontakten zu hydrieren, unter schärferen Bedingungen, höherer Temperatur und erhöhtem Wasserstoffdruck, wird dann auch der zweite Kern unter Bildung von Dekahydronaphthalin reduziert. Die Hydrierung von Phenol und Kresolen kann in verschiedenen Richtungen gehen (Hydrierung des Kernes ohne Veränderung der Hydroxylgruppe, Abspaltung der Hydroxylgruppe unter Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe, Zusammenwirkung dieser beiden Reaktionen unter Entstehung kernhydrierter Kohlenwasserstoffe). Technisch bedeutsam ist die Kernhydrierung der Phenole zu den als Zwischenprodukten (Adipinsäure, Cyclohexylester) verwendeten Cyclohexanolen.

2. Katalytische Dehydrierungen und Oxydationen.

Wie schon erwähnt, dienen katalytische Dehydrierungen zur Herstellung von Olefinen (siehe S. 634), von Styrol aus Äthylbenzol (siehe S. 643).

An aktivierten Kupferkontakten oder auch an Schwermetallsulfiden lassen sich Alkohole in die ihnen entsprechenden Aldehyde oder Ketone überführen, so der aus dem Propylen der Abgase der Aufarbeitung natürlicher und synthetischer Treibstoffe zugängliche Isopropylalkohol in Aceton⁸. Kupfer- und Nickelkontakte mit basischen Zusätzen sind zur Dehydrierung des Borneols zu Campher geeignet⁹.

Diole mit 4- und mehr Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Hydroxylgruppen lassen sich durch Dehydrierung an Cu-haltigen, sonst zu Hydrierungen verwendeten Katalysatoren in Lactone überführen (z. B. Butandiol-1,4 → γ -Butyrolacton, Hexandiol-1,6 → ϵ -Caprolacton¹⁰).

Es lassen sich auch Dehydrierungen mit Hydrierungsvorgängen verbinden, so daß der abgespaltene Wasserstoff in derselben Reaktion zu Hydrierzwecken

¹ Siehe z. B. I. D. RIEDEL: DRP. 444665 (1919).

² Siehe I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544666 (1925).

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 541362 (1927); Assoc. Amer. Soap and Glycerine Prod.: E. P. 499417 (1936); E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 528064 (1938).

⁴ Siehe z. B. J. B. SENDERENS u. a.: DRP. 139457 (1901). — BASF: DRP. 282568 (1913).

⁵ Tetralinges.: DRP. 324861 (1915) u. a. — Siehe auch G. SCHROETER: Liebigs Ann. Chem. 426, 1 (1922).

⁶ BASF: DRP. 352439 (1913) u. a. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2087691 (1935).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 556867 (1926).

⁸ Siehe N. V. Bataafsche Petrol. Mij.: DRP. 564210 (1930).

⁹ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 271157 (1909). — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1983894 (1930).

¹⁰ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 699945, Zus. 704237 (1938).

verbraucht wird¹, z. B. Cyclohexanol (2 Mol) + Phenol (1 Mol) → Cyclohexanon (3 Mol).

Die Herstellung des *Formaldehyds* aus Methylalkohol² ist wohl in ihrer Grundreaktion als eine reine Dehydrierung zu betrachten, jedoch ist für ihre Durchführung die Anwesenheit von Sauerstoff zweckmäßig, um in einer Sekundärreaktion den abgespaltenen Wasserstoff zu entfernen. Für die Formaldehydherstellung werden als Katalysatoren fast ausschließlich Silber- oder Kupferdrahtnetze verwendet; keiner der vielfach vorgeschlagenen Kontakte auf anderer Grundlage scheint sich in die Technik eingeführt zu haben.

Kontakte aus Silber sind auch dazu geeignet, Äthylen mit Hilfe von Luftsauerstoff zu *Äthylenoxyd*³ zu oxydieren, das als 1,2-Oxyd mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen unter Ringöffnung zu Monocäthylenglykolderivaten zu reagieren vermag.

Vom katalytischen Standpunkt aus ist die Tatsache von Interesse, daß der unerwünschten totalen Verbrennung des Äthylens zu Kohlensäure durch Zusatz von Stoffen entgegengearbeitet werden kann, die im Otto-Motor Antiklopfwirkung zeigen, wie Bleitetraäthyl, Äthylenbromid u. a.⁴

Durch katalytische partielle Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff bzw. Luft in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (Methan) an Platinnetzen erhält man in guten Ausbeuten *Blausäure*⁵.

Zur *katalytischen Oxydation* von aromatischen Stoffen zu Carbonyl- und Carboxylgruppen tragenden Verbindungen dienen hauptsächlich Oxyde der Metalle der V. und VI. Gruppe des periodischen Systems, vor allem des Vanadiums und Molybdäns, die zur Verbesserung der Wärmeabfuhr auf gut wärmeleitenden Trägerstoffen (Metalle, Metallcarbide, Ferrolegerungen) aufgebracht sein können.

So hat die katalytische Oxydation von *Naphthalin* mit Luft zu *Phthalsäureanhydrid*⁶ das alte Quecksilber-Oleum-Verfahren völlig verdrängt. Man führt die Oxydation in der Dampfphase mit beträchtlichem Luftüberschuß in Gegenwart von außerordentlich leistungsfähigen Vanadiumoxydkontakten durch. Als Zwischenstufe bildet sich dabei 1,4-Naphthochinon, das bei Luftmangel auch im Endprodukt auftritt.

Bei Verwendung von Carboxylgruppen abspaltenden Katalysatoren (Calciumcarbonat, Aluminiumoxyd, Kieselgel, Zinkoxyd u. a.) gelingt es, aus der Phthalsäure eine Carboxylgruppe unter Bildung von *Benzoesäure* herauszuspalten⁷.

Die zur Oxydation von Naphthalin entwickelten Katalysatoren eignen sich auch zur Oxydation höher kondensierter aromatischer Ringsysteme; technische Anwendung findet die katalytische Oxydation von Anthracen zu *Anthrachinon*⁸, das auch durch katalytische Kondensation von Benzol mit Phthalsäureanhydrid mit Hilfe von Aluminiumchlorid über *o*-Benzoylbenzoesäure hergestellt werden kann.

¹ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): F. P. 672780 (1928), E. P. 342010 (1928).

² M. KLAR: Chemiker-Ztg. 59, 742 (1935). — Siehe auch M. LE BLANC, E. PLASCHKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 45 (1911).

³ Soc. Franç. de Catalyse Généralisée: F. P. 739562 (1932) und zahlreiche Zusatzpatente. ⁴ Siehe E. BERL: E. P. 490123 (1937).

⁵ L. ANDRUSSOW: Angew. Chem. 48, 593 (1935).

⁶ Siehe A. PONGRATZ: Angew. Chem. 54, 22 (1941). — A. SPADA: Ann. Chim. applicata 29, 17 (1939). — Siehe auch A. WOHL: DRP. 279822 (1916). — H. D. GIBBS, C. CONOVER: Amer. P. 1284888 (1917), 1285117 (1918). — Monsanto Chem. Co.: Amer. P. 2229361 (1939).

⁷ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 445565 (1925).

⁸ Siehe A. WOHL: DRP. 347610 und Zusätze (1916). — C. CONOVER, H. D. GIBBS: Amer. P. 1303168 u. a. (1917).

Auf katalytischem Wege (Oxyde der Metalle der V. und VI. Gruppe) läßt sich auch die Oxydation von solchen offenen und cyclischen Kohlenstoffverbindungen, die mindestens 4 C-Atome enthalten (Butylen, Butadien, Crotonaldehyd, Butanol, Butylenglykole, Benzol, Toluol, Furfurol u. a.) zu *Maleinsäure* bzw. deren Anhydrid¹ durchführen, wobei wegen der geringeren Oxydationswärme den aliphatischen Verbindungen als Ausgangsmaterial der Vorzug gegeben wird.

3. Anlagerung und Abspaltung von Wasser.

Der reiche Anfall von *Olefinen* in den Gasen der Erdölverarbeitung gab die Veranlassung zur Entwicklung katalytischer Verfahren zur Hydratation dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu *Alkoholen*. Unter dem katalytischen Einfluß konzentrierter Mineralsäuren gelingt diese Reaktion bei intermediärer Bildung der entsprechenden Säureester. Neuerdings nimmt man diese Wasseranlagerung mit Hilfe weniger hochprozentiger Säuren, hauptsächlich Schwefelsäure, unter erhöhtem Druck vor². Außer diesem nassen Verfahren wird die Hydratation der Olefine auch in der Gasphase erreicht, indem man das Olefin zusammen mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur über mit Mineralsäure getränkte poröse Massen oder über freie Säure enthaltende Metallphosphatkontakte leitet³. Der umgekehrte Vorgang der Abspaltung von Wasser aus Alkoholen wird zur Herstellung von Olefinen und Äthern benützt. Als typischer Dehydratisierungskontakt ist die Tonerde zu nennen.

Mit Hilfe *wasserabspaltender Katalysatoren* lassen sich Alkohole mit Carbonsäuren verestern, mit Halogenwasserstoffsäuren in Alkylhalogenide, mit Schwefelwasserstoff in Mercaptane und Sulfide, mit Ammoniak und reaktionsfähigen Aminen in organische Basen überführen. Die technisch wichtige Dehydratisierung von Essigsäure zu *Essigsäureanhydrid*⁴ verwendet Phosphate, aktive Tonerde, Kieselgele zur Wasserabspaltung.

Durch katalytische Abspaltung von Wasser werden aus Säureamiden die entsprechenden Nitrile erhalten, so aus Formamid *Blausäure*⁵.

4. Halogenierungsverfahren.

Die *Chlorierung organischer Verbindungen* wird hauptsächlich durch solche Stoffe beschleunigt, die Halogen in verschiedenen Wertigkeitsstufen zu binden vermögen, wie Antimon-, Schwefel-, Eisenhalogenide⁶. Technisch durchgeführt wird neben den bereits genannten Verfahren zur Herstellung gechlorter Acetylen-derivate (siehe S. 641) die Chlorierung von Methan und dieses enthaltenden Gasen in Gegenwart von Chloriden, wie denen des Eisens oder Kupfers, zu Methyl-, Methylenchlorid und weiteren Chlorierungsprodukten⁷, von Essigsäure mit Hilfe von Schwefel und dessen Chloriden zu Chloressigsäure, von Schwefelkohlenstoff zu Tetrachlorkohlenstoff in Anwesenheit von Schwefelchlorür und Eisen, von Benzol, Diphenyl, Naphthalin zu chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, ferner neuerdings die Einführung von Chlor in hochmolekulare Stoffe, wie Kautschuk oder Vinylpolymere, z. B. Polyvinylchlorid.

¹ Siehe L. LIGHT: Chem. Age 40, 349 (1939). — Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 561081 (1930) und Zusätze, 646704 (1934), 709370 (1937).

² Shell Development Cy.: Amer. P. 2228027 (1938).

³ W. P. JOSEPH und Mitarbeiter: Amer. P. 2110878—81, 2232610 (1932).

⁴ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 408715 (1922) u. a.

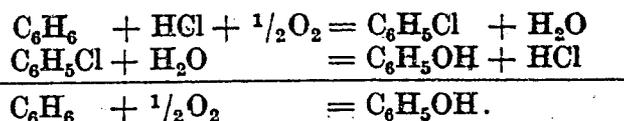
⁵ BASF: DRP. 485989 (1923) u. a.

⁶ Siehe J. T. CONRAY: Trans. Amer. electrochem. Soc. 49, 209 (1921). — H. B. HASS u. a.: Ind. Engng. Chem. 29, 1335 (1937).

⁷ Siehe G. EGLOFF u. a.: Chem. Reviews 8, 1 (1931).

Das als Zwischenprodukt für die Herstellung von Bleitetraäthyl und Äthylcellulose dienende *Äthylchlorid* wird aus Äthan¹ durch Chlorierung bei hohen Temperaturen, z. B. in Gegenwart von Glanzkohle oder, vom Äthylen ausgehend², durch Anlagerung von Chlorwasserstoff mit Hilfe von katalytisch wirkenden Stoffen, wie Metallchloriden oder Aktivkohle, gewonnen.

Wird die Chlorierung in Gegenwart von Sauerstoff vorgenommen, so läßt sich auch das Halogen der bei der Substitution entstehenden Halogenwasserstoffsäure nutzbringend für die Halogenierung verwerten³. Es liegt hier gewissermaßen eine Kombination der katalytischen Chlordarstellung nach DEACON mit der Einwirkung des naszierenden Chlors auf die Kohlenwasserstoffe vor. Diese Entwicklungsrichtung fand in der modernen Synthese des *Phenols* aus Benzol⁴ ihre technische Durchführung, die sich in den nachfolgenden Formeln ausdrücken läßt:

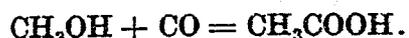


Als Katalysatoren dienen für die erste Phase mit Kupferchlorid getränkte poröse Träger; die Hydrolyse des Monochlorbenzols in der zweiten Stufe erfolgt mit überschüssigem Wasserdampf in Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen, wie Tonerde, Kieselgel, Permutiten, Bleicherden, Phosphaten u. ä.

5. Katalytische Einführung von Carboxylgruppen.

Unter dem beschleunigenden Einfluß von Alkalialkoholaten gelingt es, Alkohole mit Kohlenoxyd zu *Ameisensäureestern* umzusetzen; so entsteht aus Methanol und Kohlenoxyd in fast quantitativer Ausbeute das Methylformiat⁵.

In den letzten Jahren finden Verfahren erhöhtes Interesse, bei denen bei hohen Drucken und Temperaturen in Gegenwart der verschiedenartigsten katalytisch wirkenden Stoffe (Metalloxyde, Halogenverbindungen, Phosphorsäure, Borfluoridkomplexverbindungen) *Alkohole und Olefine*, letztere in Gegenwart von Wasserdampf, mit *Kohlenoxyd* zu *Carbonsäuren* und deren Estern⁶ umgesetzt werden, z. B. entsprechend der folgenden Gleichung:



Diese Reaktion gibt die Möglichkeit, *Essigsäure* auf der Basis von synthetischem *Methanol*, also von Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgehend, herzustellen.

¹ Siehe I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 826808 (1936).

² Farbenfabriken Fr. Bayer & Co.: DRP. 361041 (1920). — Standard Oil Development Cy.: Amer. P. 2225933 (1937) u. a.

³ Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 430539, 486952 (1922) u. a.

⁴ Siehe W. MATHES: Angew. Chem. 52, 591 (1939). — Siehe auch J. MAJOR: Rev. gén. Matières plast. 13, 7 (1937).

⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 495935 (1924) u. a.

⁶ D. V. N. HARDY: J. chem. Soc. [London] 1934, 1335; 1936, 358, 362, 364; siehe auch I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 442125 und Zusätze (1923), E. P. 320457 (1928). — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1924762—69 (1931), 2135448—54 (1935).